

SÉRIE A, N° 538

N° D'ORDRE :

1261.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Marc TIFFENEAU,

Pharmacien en chef de l'hôpital Boucicaut.

1^{re} THÈSE. — CARBURES BENZÉNIQUES A CHAÎNE LATÉRALE PSEUDO-
ALLYLIQUE : MÉTHOVINYLBENZÈNE ET SES HOMOLOGUES.
ÉTUDE DE QUELQUES MIGRATIONS MOLÉCULAIRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *21* Mars 1907, devant la Commission d'Examen.

MM. HALLER,	<i>Président.</i>
LEDUC,	} <i>Examinateurs.</i>
BOUVEAULT,	

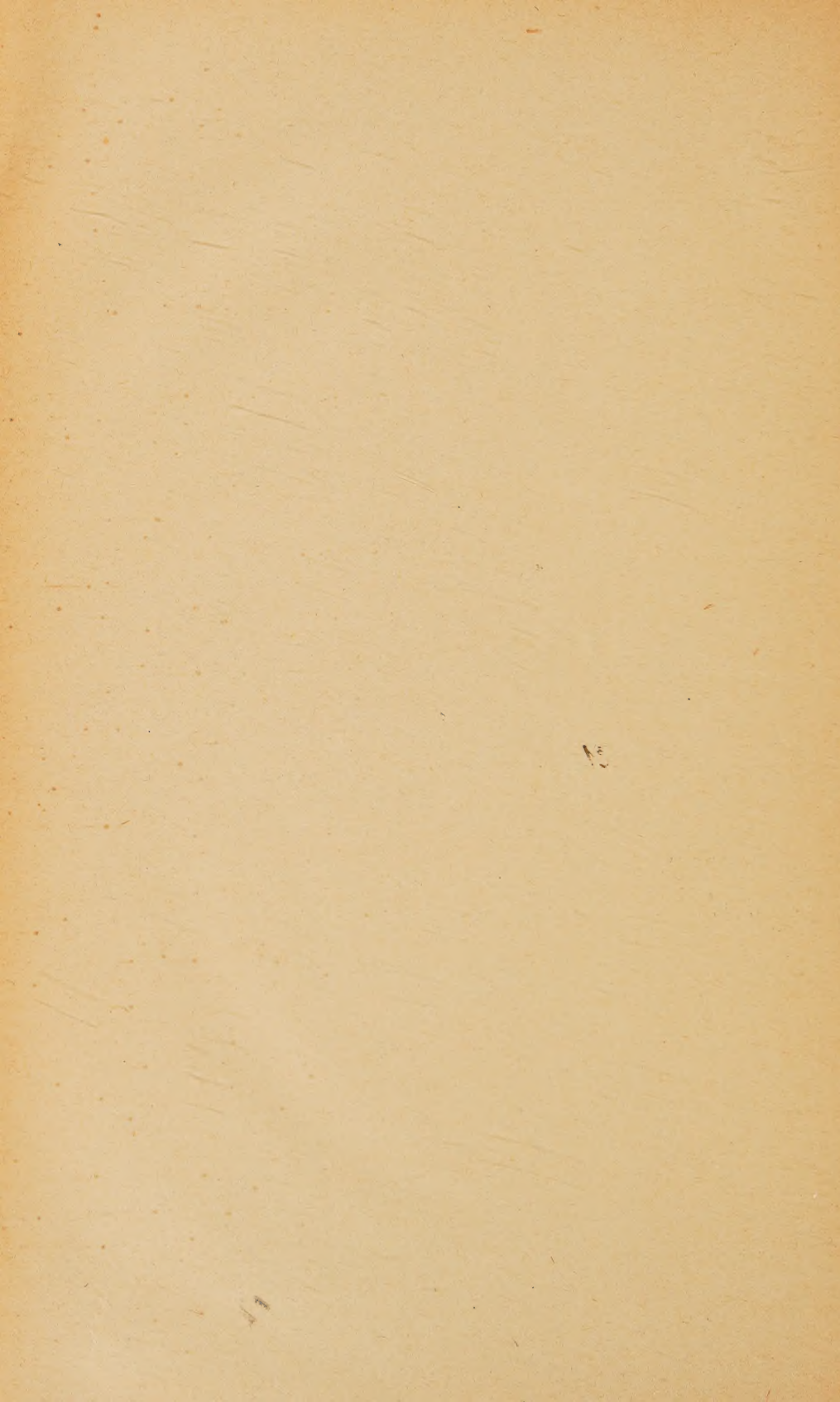
PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1907

*Thèse
Paris
1907.*



33916

SÉRIE A, N° 538

N° D'ORDRE :

1261.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

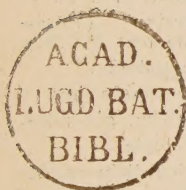
M. Marc TIFFENEAU,

Pharmacien en chef de l'hôpital Boucicaut.

1^{re} THÈSE. — CARBURES BENZÉNIQUES A CHAÎNE LATÉRALE PSEUDO-
ALLYLIQUE : MÉTHOVINYL BENZÈNE ET SES HOMOLOGUES.
ÉTUDE DE QUELQUES MIGRATIONS MOLÉCULAIRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *21* Mars 1907, devant la Commission d'Examen.



MM. HALLER,

LEDUC,

BOUVEAULT,

President.

Examinateurs.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1907

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen	P. APPELL.....	Mécanique rationn.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX, Professeur.	Géométrie supér.
	L. TROOST.	
Professeurs honoraires.....	CH. WOLF.	
	RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD	Analyse supérieure et Algèbre supér.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	KOENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Professeurs.....	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
	H. MOISSAN.....	Chimie.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	P. JANET.....	Physique (Enseignement P.C.N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie phys.
	PAINLEVÉ.....	Mathém. générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	N.....	Chimie biologique.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	N.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Professeurs adjoints.....	MATRUCHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	DAGUILLON.....	Botanique.
	BOUVEAULT.....	Chimie organique.
	BOREL.....	Théorie d. fonctions
	PRUVOT.....	Anatomie compar.
	CAULLERY.....	Embryogénie.
Secrétaire.....	A. GUILLET.	

A

MONSIEUR A. BÉHAL,

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

Témoignage d'affection
et de reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE.

CARBURES BENZÉNIQUES

A CHAÎNE LATÉRALE PSEUDO-ALLYLIQUE

MÉTHO-VINYLBENZÈNE ET SES HOMOLOGUES.

ÉTUDE DE QUELQUES MIGRATIONS MOLÉCULAIRES.

INTRODUCTION.

L'étude des dérivés aromatiques à chaînes latérales non saturées a toujours été, en général, limitée aux seuls composés fournis par la nature ou à leurs produits de transformation immédiats.

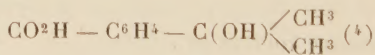
C'est ainsi que l'étude de la plus simple de ces chaînes latérales non saturées, la chaîne éthylénique C^2H^3 , n'a pu être systématiquement effectuée que parce que le premier terme de cette série, le phényléthylène ou styrolène, est fourni directement par une résine naturelle (styrax), ou s'obtient aisément à partir d'un produit naturel (acide cinnamique). Pour la même raison, l'étude des dérivés à chaîne C^3H^7 a été limitée jusqu'ici à deux seulement (I et II) des quatre formes possibles :

- $CH^2 - CH = CH^2$ (I) chaîne allylique,
- $CH = CH - CH^3$ (II) chaîne propénylique ou isoallylique,
- $\begin{array}{l} \diagup CH^2 \\ C \\ \diagdown CH^3 \end{array}$ (III) chaîne méthoéthénylique ou pseudo-allylique,
- $\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{array}$ (IV) chaîne triméthylénique ou cyclo-allylique,

parce que c'est uniquement à ces deux formes que se rattachent les nombreux composés à chaîne C^3H^7 existant dans la nature; encore faut-il ajouter que ces composés sont tous des éthers phénoliques, de sorte que, en ce qui concerne les carbures benzéniques correspondants, la littérature chimique ne fournit que des données insuffisantes. C'est pour combler en partie toutes ces lacunes que j'ai entrepris le présent travail, qui a pour objet l'étude des carbures benzéniques à chaîne méthovinylique ou pseudo-allylique [formule (III)] limitée au plus simple d'entre eux, le méthovinyllbenzène, et à ses trois homologues immédiats.

La principale difficulté consistait à trouver un procédé de préparation régulier et avantageux de ces carbures. Il ne fallait pas songer à recourir à la longue série de réactions qui avait permis à Errera ⁽¹⁾ de préparer quelques grammes de paraméthovinylltoluène en partant du produit de l'oxydation chlorochromique du paracymène (paraméthylhydratropaldéhyde), qu'il avait successivement réduit en alcool, puis éthérifié en chlorure et enfin saponifié par la potasse alcoolique.

De même, en examinant plusieurs dérivés déjà décrits de ces carbures, les acides méthovinyllbenzène parasulfonique ⁽²⁾ et méthovinyllbenzène paracarbonique ⁽³⁾, je ne trouvais ni dans les uns ni dans les autres le procédé pratique que je cherchais. Toutefois, je constatais que l'oxyhydrile tertiaire de l'acide oxyisopropylparabenzéïque



⁽¹⁾ ERRERA, *Gaz. ch. ital.*, t. XXI, p. 88.

⁽²⁾ MEYER, *Liebigs Annalen*, t. CCXIX, p. 302.

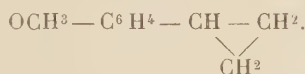
⁽³⁾ MEYER et ROSICKI, *Id.*, t. CCXIX, p. 270.

⁽⁴⁾ MEYER et ROSICKI, *loc. cit.*, *Idem*, t. CCXLVIII, p. 64. — WALLACH, *Idem*, t. CCLXXV, p. 160.

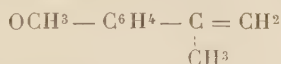
est assez instable pour que l'élimination d'eau se produise par simple ébullition avec l'acide chlorhydrique étendu.

C'est à ce moment que M. Grignard, découvrant les étonnants composés organomagnésiens, montra tout le parti qu'on en pouvait tirer pour la synthèse des alcools secondaires et tertiaires, et prépara ainsi, pour la première fois, le phényldiméthylcarbinol ⁽¹⁾. C'est par déshydratation de cet alcool et de ses homologues au moyen de l'acide oxalique que je parvins à obtenir en assez notable quantité les carbures dont j'avais besoin.

Ces résultats m'encourageaient à essayer d'appliquer la même méthode à l'obtention des dérivés de substitution alkylés. En même temps, en effet, M. Bougault ⁽²⁾, ayant observé la curieuse transposition moléculaire de l'anéthol en aldéhyde méthoxyhydratropique, avait été tenté de l'expliquer le plus simplement possible en donnant à l'anéthol la formule



Je pensais alors que la formule pseudo-allylique



convenait tout aussi bien pour expliquer cette réaction et qu'il m'était possible de la vérifier, puisque je n'avais qu'à appliquer les réactions ci-dessus à la paraméthoxy-acétophénone. J'obtins ainsi un nouvel anéthol qui cristallisait difficilement, mais qui différait de l'anéthol naturel par son point d'ébullition.

De son côté, M. Béhal, poursuivant le même problème, parvenait à obtenir un corps tout à fait pur en appliquant à l'anisate de méthyle une méthode originale consistant

(¹) GRIGNARD, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1322.

(²) BOUGAULT, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXIII, p. 764.

à faire réagir les organomagnésiens de M. Grignard sur les éthers sels. Il voulut bien m'admettre à étudier avec lui toute la série des éthers phénols à chaîne pseudo-allylique; c'est grâce à cette bienveillante collaboration qu'il m'a été permis de me diriger aussi facilement dans la série des carbures méthovinyliques, dont je continuais à poursuivre personnellement l'étude.

Dans la suite, je me suis surtout préoccupé des cas de transpositions moléculaires observés dans cette série.

C'est à l'étude de leur mécanisme que j'ai consacré la deuxième Partie de ce travail.

Voici le plan général que j'ai suivi :

Première Partie. — Carbures benzéniques à chaîne latérale pseudo-allylique.

CHAPITRE I. — *Méthovinylobenzène.*

§ I. Préparations et propriétés.

§ II. Dimères.

§ III. Hydrogénation.

§ IV. Oxydation.

§ V. Fixation des halogènes; dihalogénés et leurs dérivés. Transposition moléculaire chez l' ω -bromométhylstyrolène.

§ VI. Fixation de ClOH, BrOH, IOH : Halohydrines.

§ VII. Oxyde de méthovinylobenzène.

CHAPITRE II. — Orthométhovinyltoluène; Métaméthovinyltoluène; Paraméthovinyltoluène et son dimère.

Deuxième Partie. — Étude de quelques migrations moléculaires.

CHAPITRE I. — Étude théorique et généralités.

§ I. *Transformation des glycols en aldéhydes et acétones :*

Glycols au moins une fois primaires;

Glycols bisecondaires;

Glycols bitertiaires (transposition pinacolique) et secondaires-tertiaires.

§ II. *Isomérisation des oxydes d'éthylène en aldéhydes et acétones :*

Oxydes mono, di et trisubstitués ;

Oxydes tétrasubstitués : migration pinacolique.

§ III. *Transformation des halohydrines en aldéhydes et cétones :* Halohydrines tétrasubstituées (migration pinacolique) ; Halohydrines mono, di et trisubstituées (migration phénylique).

CHAPITRE II. — Étude expérimentale :

§ I. *Glycols :* phénylméthylglycol et phényltolylméthylglycol dissymétriques, diphénylglycol dissymétrique et phénylméthylglycol symétrique.

§ II. *Oxydes d'éthylène :* oxyde de styrolène et oxyde de méthovinylnbenzène.

§ III. *Iodhydrines mono, di et trisubstituées.*

a. *Monosubstituées :* iodhydrines dérivées du styrolène et du paraméthoxystyrolène.

b. *Disubstituées symétriques :* iodhydrines dérivées du phénylpropylène et du phénylisoamylène.

c. *Disubstituées dissymétriques :* iodhydrines dérivées du méthovinylnbenzène, du phénylpropyléthylène, du diphényléthylène, et du phényltolyléthylène ;

d. *Trisubstituées :* iodhydrine dérivée du 2-méthyl 1-phénylpropylène.

§ IV. Dérivés magnésiens des chlorhydrines du méthovinylnbenzène et de l'éthovinylnbenzène.

Au début de ces recherches, les conseils et les encouragements ne m'ont pas fait défaut, grâce à la bienveillance de M. le professeur Béhal, qui dirigea mes premiers essais dans la voie des travaux scientifiques.

A ce Maître, dont l'enseignement si vivant m'a conquis dès la première heure, je garde une profonde reconnaissance et une bien vive affection.

PREMIÈRE PARTIE.

CARBURES BENZÉNIQUES A CHAÎNE LATÉRALE PSEUDO-ALLYLIQUE.

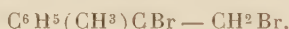
CHAPITRE I.

I. — Méthovinylbenzène.

1. — Modes de formation.

Le méthovinylbenzène se forme dans les diverses réactions énumérées ci-dessous; il a été caractérisé par ses constantes physiques et par sa transformation en phényl-acétone dans l'action de l'azotate d'argent sur l'iodhydrine qui en dérive.

1° Par action du sodium ou du magnésium sur une solution éthérée du dibromure



Cette réaction, qui sera étudiée plus loin, est analogue à celle qu'on observe avec les dibromures aliphatiques ⁽¹⁾ ainsi qu'avec le bromure de styrolène



Toutefois, tandis que cette réaction permet d'obtenir synthétiquement le styrolène, puisque le bromure de styrolène se prépare par bromuration directe de l'éthylbenzène, elle ne saurait être appliquée de la même façon à la préparation du méthovinylbenzène; en effet, le dibromure correspondant ne peut être obtenu autrement qu'à partir de ce carbure non saturé lui-même.

Au surplus, ce bromure est liquide et n'est pas distillable sans décomposition; ce mode de formation ne peut donc même pas servir à obtenir un carbure pur.

2° Par réduction des halohydrines correspondantes

(1) BEILSTEIN, *Org. Ch.*, 3^e édition, 1^{er} volume, p. 109. — TOLLENS, *Lieb. Ann.*, t. CXXXVII, p. 311.

(2) TIFFENEAU, *Comptes rendus*, t. CXXXV, p. 1346.

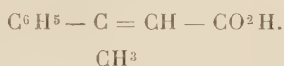
$C^6H^5(CH^3)C(OH)CH^2X$. C'est ainsi que, par action du sodium sur une solution étherée de la chlorhydrine $C^6H^5(CH^3)C(OH)CH^2Cl$, il se forme, à côté de divers autres produits, de petites quantités de méthovinyphène (voir p. 36).

La réduction de l'iodhydrine $C^6H^5-(CH^3)C(OH)CH^2I$ par la poudre de zinc et l'alcool ⁽¹⁾ ou le zinc et l'acide acétique ⁽²⁾ fournit quantitativement le méthovinybenzène; mais il faut remarquer que cette iodhydrine est elle-même obtenue à partir du méthovinybenzène.

Par contre, avec la chlorhydrine correspondante, qu'on peut obtenir synthétiquement, on n'observe pas de réduction en carbure; comme d'autre part on n'a pas réussi à transformer cette chlorhydrine en iodhydrine, il en résulte que ce mode de formation ne peut constituer un procédé de préparation.

3° Par la fixation directe du groupe méthovinylique sur le benzène et par la condensation du 2-bromopropène $CH^3-CBr=CH^2$ avec le bromure de phénylmagnésium.

4° Au moyen des deux acides β -méthylcinnamiques



En les chauffant avec un peu de chaux ou de baryte caustique, ces acides perdent CO^2 et se transforment en méthovinybenzène. La distillation lente de l'acide à la pression ordinaire détermine également le départ de CO^2 . Pour préparer plus régulièrement encore ce carbure, on peut employer la méthode de Fittig et Binder ⁽³⁾; l'acide β -méthylcinnamique est mis en contact pendant 2 jours avec de l'acide iodhydrique fumant ($d = 1,96$); il se

(1) MOKIEWSKY, *Journ. Soc. Chim. russe*, t. XXX, p. 885; *Ch. Centralblatt*, 1899, I, p. 589.

(2) BOUGAULT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XXV, p. 499.

(3) FITTIG et BINDER, *Lieb. Ann.*, t. CXCIV, 1879, p. 131.

forme un produit d'addition qui se décompose à froid par un excès de carbonate de soude en donnant le méthovinyllbenzène à l'état de pureté.

5° Par déshydratation du diméthylphénylcarbinol ; c'est par cette méthode qu'on prépare le plus économiquement le méthovinyllbenzène. Cette préparation comprend deux parties qui vont être examinées successivement : obtention du diméthylcarbinol et déshydratation de cet alcool.

2. — Préparation du méthovinyllbenzène.

La préparation de ce carbure comprend l'obtention de l'alcool tertiaire correspondant et sa déshydratation par divers agents.

OBTENTION DU DIMÉTHYLPHÉNYLCARBINOL. — Le diméthylphénylcarbinol a été obtenu pour la première fois par M. Grignard dans l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'acétophénone ⁽¹⁾ ; il se forme encore dans l'action de IMgCH_3 sur le chlorure de benzoyle ou l'anhydride benzoïque ⁽²⁾ ; mais on le prépare de préférence en faisant agir 2^{mol} d'iodure de méthylmagnésium sur le benzoate de méthyle ⁽³⁾ ; l'excès d'éther benzoïque qui n'a pas réagi est saponifié par la potasse alcoolique. On obtient ainsi l'alcool à l'état de pureté. On prépare également très économiquement le diméthylphénylcarbinol par action de l'acétone ordinaire sur le bromure de phénylmagnésium ⁽⁴⁾ ; toutefois l'alcool obtenu est toujours plus ou moins souillé de petites quantités de produits de condensation de l'acétone : phorone, isophorone, etc.,

⁽¹⁾ GRIGNARD, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1322.

⁽²⁾ TISSIER et GRIGNARD, *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 683.

⁽³⁾ GRIGNARD, Thèse de Doctorat (*Ann. de l'Univ. de Lyon*, nouv. série, 1901, p. 73).

⁽⁴⁾ TISSIER et GRIGNARD, *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1182.

et également de diphényle ⁽¹⁾ $C^6H^5 - C^6H^5$ formé dans l'action du magnésium sur le bromobenzène.

Pour purifier le diméthylphénylcarbinol, on le dissout dans son volume d'éther de pétrole et on le maintient dans un mélange réfrigérant en agitant continuellement ; il se forme une bouillie cristalline qu'on essore ; on peut effectuer à nouveau une seconde cristallisation.

Le produit ainsi obtenu fond vers 30° ⁽²⁾ et bout vers 200° - 201° à la pression ordinaire. Ses constantes physiques ont été décrites par M. Grignard (*loc. cit.*) ; sa phényluréthane, fusible à 113° , a été décrite par Auwers et Keil ⁽³⁾.

DÉSHYDRATATION DU DIMÉTHYLPHÉNYLCARBINOL.—1° *Par distillation à la pression ordinaire.* — Quand on opère sur des quantités de diméthylphénylcarbinol ne dépassant pas 100^g, il y a élimination d'une petite quantité d'eau au début du chauffage ; mais, si l'on a soin de ne pas interrompre la distillation, la majeure partie de l'alcool bout, entièrement, à 200° - 201° sans se décomposer.

En opérant, au contraire, sur des quantités plus grandes et avec une colonne assez haute, on provoque la décomposition de la majeure partie de l'alcool ; toutefois le carbure ainsi obtenu est toujours mélangé d'une notable quantité de diméthylphénylcarbinol, dont on ne peut absolument pas le séparer par des distillations fractionnées répétées ; le méthovinylbenzène ainsi obtenu bout régulièrement vers 165° - 170° , alors que le point d'ébullition du carbure pur est de 161° - 162° .

(1) Le diphényle ainsi formé est entraîné avec le méthovinylbenzène produit par la déshydratation de cet alcool ; on le retrouve toujours parmi les résidus non basiques de l'action de la diméthylamine sur l'iodhydrique préparée au moyen de ce carbure.

(2) K. MATSUBARA et W.-H. PERKIN junior, *Journ. of chem. Soc.*, t. LXXXVII, p. 661.

(3) K. AUWERS et G. KEIL, *D. chem. G.*, t. XXXVI, p. 1863 (en note).

2° *Par décomposition sous l'action de la chaleur en présence des agents catalyseurs* Al^2O^3 ⁽¹⁾, Cu réduit ⁽²⁾.

— Sur une grille à analyse, on dispose un tube de verre contenant une traînée de cuivre réduit préparé à l'avance et l'on porte le tube à la température de 250°; par un tube capillaire placé à l'une des extrémités on fait tomber le diméthylphénylcarbinol, qui se vaporise et se dissocie en eau et carbure. Les produits de la réaction sont recueillis à l'autre extrémité du tube.

3° *Par action des acides ou anhydrides d'acides.* — L'emploi de l'acide oxalique anhydre ou cristallisé a souvent été indiqué pour la déshydratation des alcools tertiaires ⁽³⁾; avec le diméthylphénylcarbinol il est indifférent d'employer l'un ou l'autre; l'alcool et l'acide pulvérisés sont introduits dans un ballon et chauffés progressivement au bain d'huile pendant 30 minutes, de façon à atteindre la température d'ébullition du mélange; on laisse refroidir, on reprend par l'eau alcaline qui dissout l'acide et l'on décante le carbure. On le rectifie après dessiccation sur le sulfate de soude, et la fraction 160°-170° est purifiée par action ménagée du sodium.

Les rendements en carbure pur atteignent jusqu'à 55 pour 100 de l'alcool utilisé. On parvient au même résultat en employant l'anhydride acétique et en chauffant pendant 24 heures à l'ébullition, ainsi que l'a indiqué M. Grignard ⁽⁴⁾; le carbure obtenu dans ces conditions possède toujours un point d'ébullition supérieur à 165° et il est également nécessaire de le purifier par le sodium. Toutefois cette action doit être ménagée et effectuée de

(1) IPATIEF, *D. chem. G.*, t. XXXVI, p. 1990.

(2) SABATIER et SENDERENS, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 738, 921, 983; *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, 1905, p. 263.

(3) KAHLBAUM, *D. R. P.*, t. LXVI, p. 866, Frdl III, p. 980. — SAYTZEFF junior, *Journ. pr. Ch.*, 2° série, t. LVII, p. 38.

(4) GRIGNARD, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7° série, t. XXIV, p. 433-490; *Ann. de l'Univ. de Lyon*, loc. cit.

préférence en présence de solvants neutres, sinon l'on obtient des produits à points d'ébullition inférieurs. En employant comme agent déshydratant le sulfate acide de potassium, MM. Matsubara et Perkin junior (*loc. cit.*) ont obtenu un carbure bouillant à 165°.

4° *Action déshydratante des composés organomagnésiens.* — Cette action déshydratante a été observée pour la première fois par Klages, qui a indiqué deux procédés également recommandables. Le premier ⁽¹⁾, qui donne d'excellents résultats sur de petites quantités, mais difficilement applicable en grand, consiste à faire passer un courant de gaz ammoniac sec sur le dérivé organomagnésien $C^6H^5 - C(OMgI)(CH^3)^2$; il y a formation du complexe



qui, par décomposition par l'eau acidulée, donne le carbure. Le second procédé ⁽²⁾ consiste à faire tomber l'alcool dans un excès de dérivé magnésien ou plus simplement à effectuer la réaction génératrice de l'alcool en présence d'un excès de dérivé magnésien; puis, dans l'un et l'autre cas, on maintient le tout à la chaleur du bain-marie de façon à distiller la majeure partie de l'éther.

On peut employer à cet effet, comme M. Klages, le produit de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'acétophénone, ou mieux, si l'on veut obtenir un produit plus pur, sur le benzoate d'éthyle ou de méthyle ⁽³⁾. Toutefois le prix élevé de l'iodure de méthyle m'a fait préférer l'action du bromure de phénylmagnésium (2^{mol})

⁽¹⁾ KLAGES, *D. chem. G.*, t. XXXV, p. 3506-3507.

⁽²⁾ KLAGES, *D. chem. G.*, t. XXXV, p. 2640.

⁽³⁾ En effectuant cette réaction avec seulement $\frac{1}{2}$ molécule supplémentaire d'iodure de méthylmagnésium, on obtient presque exclusivement le dimère $C^6H^5(CH^3) - C \begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 \end{smallmatrix} C(CH^3)C^6H^5$, fusible à 53° (TIFFENEAU, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXIX, p. 1157).

sur 1^{mol} d'acétone. Les rendements en carbure bouillant à 160°-164° atteignent jusqu'à 70 pour 100 pour des opérations effectuées sur environ 600^g de bromobenzène; sur de petites quantités les rendements sont sensiblement meilleurs.

5° *Action des alcalis ou des bases alcalines sur l'éther chlorhydrique du diméthylphénylcarbinol.* — On fait tomber lentement le chlorure $C^6H^5 - CCl(CH^3)^2$ dans la potasse alcoolique maintenue au bain-marie, on distille l'alcool et l'on isole le carbure par entraînement à la vapeur d'eau. En chauffant le même éther chlorhydrique avec la pyridine, soit à la pression ordinaire, soit en autoclave, il fournit également le méthovinyllbenzène (1).

PURIFICATION DU CARBURE. — On obtient un carbure pur en soumettant le produit brut à l'action du sodium pulvérisé, en présence d'un solvant tel que l'éther de pétrole ou la benzine. On laisse en contact pendant quelque temps en ayant soin d'agiter fréquemment, car, par un repos prolongé, le liquide tend à se prendre en masse dure. On distille le solvant dans le vide; puis, après que les grains de sodium et d'hydrate ont été séparés par filtration, le carbure est rectifié dans le vide; on répète plusieurs fois l'opération en prenant toujours les mêmes précautions; le carbure ainsi obtenu bout à 161°-162°; il fixe à peu près exactement la quantité théorique de brome.

Analyse. — Trouvé : C = 91,48; 91,43; H = 8,52; 8,61. Calculé pour C^9H^{10} : C = 91,53; H = 8,48.

3. — Propriétés du méthovinyllbenzène.

Propriétés physiques. — Le méthovinyllbenzène est un liquide incolore mobile, d'odeur forte et légèrement

(1) KLAGES, *D. chem. G.*, t. XXXV, p. 2638.

piquante ⁽¹⁾; il bout à 161°-162° à la pression ordinaire, vers 60°-61° sous 17^{mm}, 68°-69° sous 27^{mm}. Sa densité est de 0,9085 à 21° et de 0,9278 à 0°. Pour la détermination de ces constantes ⁽²⁾ il importe d'opérer sur du carbure récemment distillé dont on a éliminé les portions de tête, qui contiennent toujours un peu de formaldéhyde, et les portions résiduelles renfermant toujours de petites quantités d'acétophénone.

La détermination de la réfraction moléculaire sur un carbure soigneusement purifié et récemment distillé a donné les résultats suivants qui sont sensiblement d'accord avec la théorie :

$$d_{21^\circ} = 0,9085, \quad n_{D21} = 1,533 \quad \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{d} = 40,30$$

calculé pour C⁹H¹⁰ avec 4 doubles liaisons $Rm = 39,847$.

II. — Dimères du méthovinylnbenzène.

On peut concevoir théoriquement l'existence de deux dimères répondant aux formules



Un seul est connu; il est cristallisé et fusible à 52°; il a été obtenu par Grignard ⁽³⁾ dans l'action de l'acide chlorhydrique en autoclave sur le phényldiméthylcarbinol. C'est un véritable dimère, car il ne fixe pas le brome et

⁽¹⁾ A côté de l'odeur propre au méthovinylnbenzène, on observe souvent, à la suite d'une autoxydation lente, l'odeur très piquante d'aldéhyde formique.

⁽²⁾ Pour les constantes, voir également : GRIGNARD, *Thèse*, p. 100; KLAGES, *D. chem. G.*, t. XXXV, p. 2640 et 3507; MATSUBARA et PERKIN junior, *Journ. of chem. Soc.*, t. LXXXVII, p. 668.

⁽³⁾ GRIGNARD, *Annales de l'Université de Lyon*, nouvelle série, 1901, p. 102.

régénère le carbure monomère par élévation de température au-dessus de 300°.

Je suis parvenu à l'obtenir par polymérisation directe du méthovinylbenzène au moyen de l'acide sulfurique.

Sur de l'acide sulfurique à 66° maintenu dans un mélange réfrigérant on fait tomber le méthovinylbenzène goutte à goutte et en agitant fortement; il se forme à chaque addition une bouillie jaunâtre. Finalement on verse le tout sur de la glace, on épuise à l'éther, et le résidu de l'évaporation des liqueurs est entraîné à la vapeur d'eau; quand la réfrigération a été suffisante, le dimère cristallise directement dans les eaux d'entraînement. On le fait recristalliser dans l'alcool ou dans l'éther.

DIMÈRE FUSIBLE A 52°. — Ce dimère se dépose de ses solutions étherées concentrées en cristaux volumineux; il fond vers 51°-52° et bout à 163°-164° sous 14^{mm}-15^{mm}. A la pression ordinaire il distille vers 299°-300° (non corrigé) sans régénérer sensiblement le monomère; ce n'est qu'en le maintenant à une température un peu supérieure que ce phénomène se produit, toujours faiblement d'ailleurs.

Analyse. — Calculé pour C¹⁸H²⁰ : C = 91,52; H = 8,47. Trouvé : C = 91,42; H = 8,57.

Cryoscopie dans le benzène. Calculé pour C¹⁸H²⁰ : PM = 236. Trouvé : PM = 228.

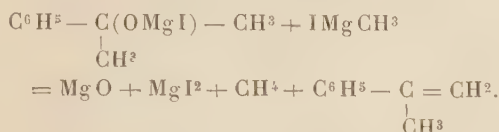
Préparation. — J'ai trouvé un procédé beaucoup plus régulier de préparation de ce dimère; il consiste à effectuer la réaction génératrice du carbure monomère en présence d'un moindre excès d'iodure de méthyle.

On sait que la réaction suivante, qui conduit à un alcool tertiaire,



fournit le produit de déshydratation de cet alcool, c'est-à-dire le carbure monomère, lorsqu'on ajoute 1^{mol} sup-

plémentaire d'iodure de méthylmagnésium (1):



En employant seulement $\frac{1}{2}$ molécule supplémentaire, je suis parvenu à obtenir tout à fait régulièrement le dimère en quantité prépondérante accompagné d'un carbure liquide à point d'ébullition élevé, fixant le brome et de formule $\text{C}^{18}\text{H}^{20}$. Aussi bien pour ce carbure liquide $\text{C}^{18}\text{H}^{20}$ dont j'ignore la structure que pour le dimère cristallisé, il ne m'a pas encore été possible de trouver une explication rationnelle de cette réaction tout à fait fortuite.

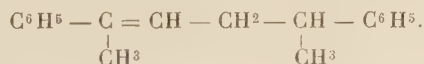
CARBURE $\text{C}^{18}\text{H}^{20}$. — Ce carbure est un liquide huileux assez épais, difficilement entraînable par la vapeur d'eau; il bout vers 175° sous 16^{mm} ; sa densité à 0° est égale à 1,012.

Il fixe assez péniblement 1^{mol} de brome et il décolore à chaud le permanganate de potasse.

Analyse. — Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{20}$: pour 100 C = 91,52; H = 8,47. Trouvé: pour 100 C = 91,39; H = 8,58.

Cryoscopie dans le benzène. Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{20}$: PM = 236. Trouvé: PM = 224.

Ce composé semble identique à celui qui a été obtenu par M. Klages (2) en chauffant à 120° le diméthylphénylcarbinol avec de l'acide phosphorique sirupeux, et auquel cet auteur donne le nom de *méthovinylnbenzène dimoléculaire* et la formule de constitution



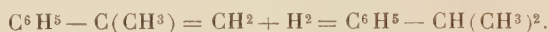
Ce n'est évidemment pas un dimère, puisqu'il fixe le brome, décolore le permanganate et surtout ne régénère pas en le chauffant le carbure monomère.

(1) KLAGES, *D. chem. Ges.*, t. XXXV, p. 2640.

(2) *Loc. cit.*

III. — Action de l'hydrogène naissant.

HYDROGÉNATION PAR LE SODIUM ET L'ALCOOL ABSOLU. — L'hydrogénation du méthovinyllbenzène par le sodium et l'alcool absolu transforme à peu près quantitativement ce carbure en cumène (1) :



Ce procédé, qui constitue une véritable méthode de synthèse des chaînes isopropyliques aromatiques, s'applique à tous les dérivés possédant une chaîne non saturée analogue; je l'ai en effet vérifié pour les trois méthovinyltoluènes (2), et d'autre part, en collaboration avec M. Béhal (3), j'ai montré qu'il s'appliquait aux éthers phénoliques correspondants; enfin, cette méthode a été maintes fois mise à profit par M. Klages pour l'obtention du cumène (4), dont cet auteur estime que c'est la meilleure méthode de préparation synthétique.

Pour réaliser cette hydrogénation, on opère ainsi qu'il suit : Dans un ballon muni d'un fort réfrigérant à reflux, on introduit 35^g de méthovinyllbenzène dissous dans environ 150^g d'alcool absolu; on y projette en trois fois, et par gros morceaux, 14^g de sodium. Quand la réaction est terminée, on dilue et l'on distille la majeure partie de l'alcool, on lave à l'eau; la couche de carbure est décantée, séchée et rectifiée à la pression ordinaire. On obtient ainsi 28^g de carbure bouillant à 150°-155°.

Après agitation avec une solution aqueuse et froide de permanganate qui oxyde les petites quantités de carbure éthylénique non hydrogéné, on décante, on sèche et l'on rectifie. Le carbure bout entièrement à 150°-152°; sa den-

(1) TIFFENEAU, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 845.

(2) TIFFENEAU, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXVII, p. 292.

(3) BÉHAL et TIFFENEAU, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXIX, p. 1108.

(4) KLAGES, *D. chem. G.*, t. XXXV, p. 2640, 3507; t. XXXVI, p. 621.

sité est de 0,864 à 20°; c'est du cumène pur qu'on peut caractériser par sa sulfamide fusible à 110°.

RÉDUCTION PAR L'HYDROGÈNE EN PRÉSENCE DES MÉTAUX CATALYSEURS. — L'hydrogénation directe du méthovinyllbenzène en présence des métaux catalyseurs, tels que le nickel réduit, fournit presque exclusivement du cumène bouillant à 150°-152° et de densité 0,864 à 20°. Ce n'est qu'en employant un tube excessivement actif, c'est-à-dire réduit à aussi basse température que possible, et en faisant passer plusieurs fois le carbure ainsi réduit qu'on peut réaliser la transformation d'une partie du cumène en hexahydrocumène.

Hydrogénation incomplète à l'état de cumène. — L'hydrogénation directe du méthovinyllbenzène en cumène s'effectue très facilement, soit en présence du nickel, soit même en présence de cuivre réduit.

Il n'est pas nécessaire que le métal réduit soit extrêmement actif; c'est ainsi qu'avec un tube de nickel ne réduisant plus le benzène en hexahydrobenzène, mais transformant encore cependant le phénol en cyclohexanol, on réalise par un seul passage l'hydrogénation intégrale de la chaîne latérale; les rendements sont quantitatifs, de sorte que cette méthode d'hydrogénation est encore supérieure à la précédente. On se sert d'un tube de MM. Sabatier et Senderens contenant de l'oxyde de nickel préalablement divisé puis réduit à la température de 250°; on le place, légèrement incliné, dans un bain d'huile porté vers 180°-200° et l'on fait tomber lentement 50^g de méthovinyllbenzène; l'opération dure environ 3 à 4 heures; on obtient 48^g de cumène caractérisé par son point d'ébullition et sa densité, et ne réduisant que très lentement la solution de permanganate de potasse.

Hydrogénation complète à l'état d'hexahydrocumène. — Dans un tube de MM. Sabatier et Senderens, maintenu à 180°-190° et contenant du nickel très actif

réduit à 240°, on fait tomber peu à peu 50^g de méthovinylnbenzène. Cette opération exige environ 4 heures. On constate que la densité du carbure ainsi obtenu correspond à celle du cumène; on répète alors trois ou quatre fois la même opération sur le même carbure et l'on obtient finalement 48^g d'un produit qui, séché sur le chlorure de calcium, bout à 147°-153° et possède la densité 0,837 à 21°. On détruit le cumène non réduit par nitration au moyen de l'acide nitrique fumant, et l'on obtient finalement de l'hexahydrocumène bouillant à 148°. Ce carbure a déjà été décrit par Renard (¹), qui lui assigne les constantes suivantes : point d'ébullition, 147°-150°; densité à 20°, 0,787.

IV. — Oxydation du méthovinylnbenzène.

Oxydation directe par l'oxygène. — En présence de plus ou moins grandes quantités d'air, le méthovinylnbenzène fixe directement l'oxygène et subit ainsi une oxydation lente qui scinde la molécule du carbure en aldéhyde formique et acétophénone :



Cette réaction rappelle l'élégante méthode de dégradation des composés non saturés signalée par M. Harries et consistant à soumettre ces carbures à l'action de l'ozone. Il ne m'a pas été donné d'observer, comme dans les exemples d'Harries, la formation intermédiaire d'ozonides, mais les produits de la réaction sont finalement identiques.

Il n'est pas impossible que cette sorte d'autoxydation soit attribuable à la présence de petites quantités d'ozone qui seraient elles-mêmes produites par le carbure styrolénique jouant, dans ce cas, comme l'essence de térébenthine le rôle d'ozonisateur. Il m'a d'ailleurs été donné, en rectifiant d'assez grandes quantités de cette essence, de

(¹) RENARD, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. I, p. 228.

percevoir et de caractériser nettement la formaldéhyde dans les premiers produits de la distillation. Une observation analogue a été faite par le chimiste japonais M. Keimazu ⁽¹⁾ sur l'essence d'apopine; la formaldéhyde y a été caractérisée par la réaction de Rimini-Vitali.

Il est intéressant de remarquer que, lorsqu'on fait passer un courant d'air sec au travers du méthovinylobenzène, les quantités de formaldéhyde produites par cette oxydation sont très faibles et à peine décelables par les réactions colorées, alors que, par oxydation lente à la température ordinaire, le méthanal est formé en quantité assez grande pour en permettre le titrage, soit directement, soit à l'état d'hexaméthylène tétramine. Il semble donc très probable que, dans ces autoxydations, le méthovinylobenzène joue préalablement le rôle d'ozonisateur.

La formaldéhyde engendrée dans l'oxydation lente du méthovinylobenzène peut se séparer à l'état de polymère insoluble qu'on voit le plus souvent se déposer sur les parois des vases ⁽²⁾ dans lesquels le carbure est conservé. On peut, dans ce cas, l'isoler en nature et le caractériser directement comme trioxyméthylène. Toutefois la formaldéhyde qui a ainsi pris naissance peut aussi rester sous une forme soluble, de sorte que le carbure conserve toute sa limpidité; on décèle alors l'existence de l'aldéhyde formique par l'odeur extrêmement piquante qu'elle communique au méthovinylobenzène et aussi en effectuant directement sur le carbure une réaction colorée susceptible de donner une indication rigoureuse ⁽³⁾. J'ai employé à

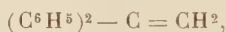
⁽¹⁾ KEIMAZU, *Journal of the pharm. Soc. of Japan*, n° 258, août 1903.

⁽²⁾ M. Grignard avait déjà observé la formation de glomérules blancs sur les parois des flacons qui contiennent le méthovinylobenzène, mais il les considérait comme constitués très probablement par un polymère.

⁽³⁾ M. Klages a constaté, de son côté, que le méthovinylobenzène réduit à chaud la solution d'azotate d'argent ammoniacal (*D. chem. G.*, t. XXXV, p. 2640).

cet effet la réaction de Lebbin ⁽¹⁾, qui consiste à introduire le carbure examiné dans une solution de soude à 40 ou 50 pour 100 additionnée de 5 pour 100 de résorcine, puis à soumettre ce mélange à l'ébullition pendant une demi-minute; il se développe rapidement une magnifique coloration rouge vif dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de formaldéhyde en présence. Je me suis assuré, préalablement, que ni l'acétophénone, ni le méthovinylbenzène (purifié par agitation avec l'ammoniaque et fraîchement distillé) ne donnent de réaction colorée dans les conditions ci-dessus.

Pour déterminer exactement l'équation de cette oxydation, j'ai dû rechercher l'acétophénone en distillant lentement le carbure et traitant les fractions résiduelles bouillant vers 180°-210° par l'acétate de semicarbazide; j'ai ainsi obtenu la semicarbazone de l'acétophénone, fusible à 200°. D'ailleurs, l'autoxydation d'autres carbures de même structure, tels que le diphenyléthylène



fournit, en même temps que du trioxyméthylène, de la benzophénone qu'on peut isoler à l'état cristallisé ⁽²⁾; ces observations ont été confirmées ultérieurement par MM. Klages et Heilmann ⁽³⁾.

Oxydation par le permanganate de potasse. — On sait que l'oxydation permanganique des composés allyliques comme le safrol et de composés propényliques comme l'anéthol fournit, de même qu'avec les carbures éthyléniques aliphatiques, les glycols correspondants.

Il ne m'a pas été possible de caractériser le glycol



parmi les produits de l'oxydation permanganique du

⁽¹⁾ LEBBIN, *Pharmaceutische Zeitung*, t. XLII, p. 18.

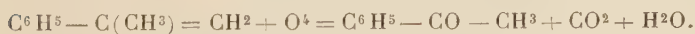
⁽²⁾ TIFFENEAU, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXVII, p. 1065.

⁽³⁾ KLAGES et HEILMANN, *D. chem. G.*, t. XXXVII, p. 1449.

méthovinylnbenzène; il est juste d'ajouter que ce dernier carbure est d'une stabilité beaucoup moins grande vis-à-vis des agents oxydants, puisque sa chaîne éthylénique est disubstituée.

Pour réaliser cette oxydation on a employé une solution aqueuse neutre de permanganate de potasse à 1 pour 100 qu'on a maintenue continuellement à une température voisine de 0°; le carbure a été ajouté peu à peu, par petites fractions, et en agitant chaque fois énergiquement; au bout de quelques heures, l'oxydation est complète; on détruit l'excès de permanganate et l'on dissout l'oxyde de manganèse formé par l'addition ménagée d'une solution de gaz sulfureux. On distille le liquide clair, et les premières eaux entraînées sont épuisées par l'éther; l'évaporation de l'éther fournit un liquide huileux qu'on distille; il bout vers 200°-205° et fournit une semicarbazone fusible à 200°; c'est donc bien de l'acétophénone.

Les eaux résiduelles ont été ensuite évaporées jusqu'à réduction au dixième; on a épuisé à l'éther, mais l'évaporation de ce solvant n'a fourni qu'un résidu insignifiant; par contre, les eaux évaporées à sec ont laissé cristalliser du carbonate de potasse ne contenant pas de formiate; de sorte que la réaction d'oxydation du méthovinylnbenzène par le permanganate de potasse doit être écrite



V. — Action des halogènes.

Par fixation directe du chlore ou du brome sur le méthovinylnbenzène, en solution dans un solvant inerte tel que le tétrachlorure de carbone ou l'éther de pétrole léger, on obtient le dichlorure ou le dibromure d'*α*-méthylstyrolène. Chacun de ces dérivés halogénés a fait l'objet d'une étude spéciale.

Dichlorure d' α -méthylstyrolène $C^6H^5 - CCl(CH^3) - CH^2Cl$.

On l'obtient par l'action directe du chlore sur le méthovinylobenzène en solution dans le tétrachlorure de carbone ou encore par l'agitation du même carbure avec de l'eau de chlore fraîchement préparée et convenablement refroidie. Dans ce dernier cas, on décante le dérivé chloré dont la densité est élevée, tandis que, dans le premier cas, on sépare le solvant par distillation.

Le dichlorure d' α -méthylstyrolène bout à 119° - 121° sous 15^{mm} , avec très faible décomposition; mais il ne peut être distillé à la pression ordinaire sans perdre de l'acide chlorhydrique. Sa densité est, à 0° , 1,2172.

Dosage de chlore : substance 0^g,2325; chlorure d'argent 0^g,3383. Chlore pour 100 : trouvé 35,99; calculé pour $C^9H^{10}Cl_2$, 37,56.

Soumis quelques heures à l'ébullition avec de la potasse alcoolique, ce dichlorure perd HCl et donne le β -chloro- α -méthylstyrolène $C^6H^5 - C(CH^3) = CHCl$, bouillant à 102° - 106° sous 14^{mm} et distillant sans décomposition vers 210° - 215° à la pression ordinaire; ce composé est probablement identique à celui obtenu par déshydratation de la chlorhydrine du méthovinylobenzène (*voir* p. 36). Le β -chloro- α -méthylstyrolène est également le principal produit de l'action de l'acide hypochloreux sur l'acide β -méthylcinnamique (*voir* p. 29).

Dosage du chlore : substance 0^g,2120; chlorure d'argent 0^g,1955. Chlore pour 100 : trouvé 22,81; calculé, pour C^9H^9Cl , 23,27.

Dibromure de l' α -méthylstyrolène (*Dibromure de méthovinylobenzène*) $C^6H^5 - CBr(CH^3) - CH^2Br$.

PRÉPARATION. — On dissout 54^g de méthovinylobenzène dans 200^{cm}³ d'éther de pétrole léger ne fixant pas le brome, ou encore dans du sulfure de carbone; ou main-

tient le liquide dans un mélange réfrigérant et l'on y ajoute peu à peu 75^g à 80^g de brome en solution dans l'éther de pétrole ou dans le sulfure de carbone; les dernières additions de brome doivent être effectuées lentement; on s'arrête quand le liquide reste coloré en brun clair. Pour éliminer le solvant sans décomposer le dibromure assez instable, le ballon qui le contient est plongé dans de l'eau maintenue à 40°, puis mis en communication avec une trompe à eau. Finalement, on élève doucement la température de l'eau jusque vers 100°. On peut, sans décomposer le dibromure, chasser complètement tout le solvant.

PROPRIÉTÉS. — Le dibromure ainsi obtenu est d'une couleur jaune, plus ou moins foncée suivant le soin qu'on a apporté à sa préparation; la densité de ce produit brut est de 1,685 à 0°; il ne peut être distillé à la pression ordinaire; sous un vide de 8^{mm} il bout, non sans décomposition, vers 115°-125° (1). Il possède une saveur poivrée désagréablement caustique et une odeur forte extrêmement piquante, susceptible de provoquer les larmes. Quand on le soumet en solution éthérée à l'action du sodium pulvérisé, il se déclare aussitôt une réaction régulière; il y a élimination du brome et retour au carbure non saturé correspondant, le méthovinylbenzène, ou, même assez souvent, à un polymère solide :



De même, une solution de ce dibromure dans l'éther anhydre est attaquée par le magnésium, mais il est nécessaire le plus souvent d'amorcer la réaction, qui se poursuit ensuite très régulièrement. Pendant cette opération, on remarque à un moment donné que le liquide se partage en deux couches qui subsistent définitivement; l'inférieure contient l'éthérobromure de magnésium de Ze-

(1) Ce dibromure est également décrit par M. Grignard (*loc. cit.*) et par MM. Matsubara et Perkin junior (*loc. cit.*).

linsky, $\text{MgBr}^2 + (\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$, et cristallise par refroidissement; la supérieure contient du dibromure qui n'a pas réagi et du méthovinybenzène qu'on caractérise par son point d'ébullition et sa transformation en phénylacétone.

Traité par la potasse alcoolique, le dibromure d' α -méthylstyrolène perd 1 seul atome de brome, celui fixé sur le carbone tertiaire, et fournit l' ω -bromométhylstyrolène.

Chauffé au bain-marie avec une solution d'hydrate de baryte ou avec de l'eau tenant en suspension du carbonate de baryte, il se transforme en glycol



fusible vers 40° , qui sera étudié plus loin.



PRÉPARATION. — 1° *Action de la potasse alcoolique sur le dibromure de méthovinybenzène.* — Le dibromure brut, préparé comme il est indiqué ci-dessus, est introduit dans une ampoule à brome d'où on le fait couler peu à peu sur de la potasse alcoolique maintenue à l'ébullition. On prolonge le chauffage pendant quelques heures, on ajoute un peu d'eau et l'on distille l'alcool. On épuise à l'éther le contenu du ballon; les liqueurs éthérées sont séchées au chlorure de calcium, puis distillées pour recueillir l'éther; le résidu, qui doit bouillir vers $105^\circ\text{--}110^\circ$ sous 10^{mm} , est rectifié dans le vide.

2° *Action du carbonate de soude sur l'acide méthylcinnamique dibromé.* — On dissout 75^{g} d'acide β -méthylcinnamique, fusible à 98° , dans 450^{g} de tétrachlorure de carbone chaud; on refroidit jusqu'à commencement de cristallisation; on ajoute alors en trois ou quatre fois 80^{g} de brome dissous dans 40^{g} de tétrachlorure de carbone; on a soin de refroidir à chaque addition.

Après distillation du solvant, on obtient environ 100^{g} à 110^{g} d'acide dibromé qu'on fait bouillir une heure sur

un bain de sable et au réfrigérant à reflux avec 600^{cm³} d'une solution de carbonate de soude au dixième, on décante l'huile formée au fond du ballon, on sèche et l'on distille dans le vide.

CONSTANTES PHYSIQUES. — Le méthylbromostyrolène bout à 105°-106° sous 9^{mm}. A la pression ordinaire, il bout sans décomposition vers 225°-228°; sa densité, à 0°, est égale à 1,366.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — *Oxydation permanganique.* — L'oxydation à froid par le permanganate de potasse aqueux fournit de l'acétophénone caractérisée par sa semicarbazone, fusible à 200°, ce qui justifie la formule $C^6H^5 - C(CH^3) = CHBr$. Avec un composé de formule $C^6H^5 - C(CH^2Br) = CH^2$ on aurait, au contraire, obtenu de la bromacétophénone, si caractéristique par son odeur extrêmement piquante.

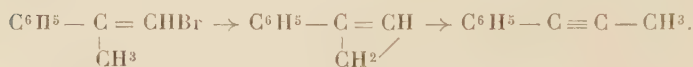
Action de la potasse caustique. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, on introduit 50^g de méthylbromostyrolène (1^{mol}) et 30^g de potasse caustique en poudre; on chauffe quelques heures au bain d'huile vers 180°-190°; on laisse ensuite refroidir, on ajoute doucement 1^{vol} ou 2^{vol} d'eau et l'on épuise la liqueur alcaline à l'éther; le produit fourni par l'évaporation de l'éther est distillé dans le vide; la fraction bouillant de 80° à 100° sous 15^{mm} possède une odeur aromatique forte et caractéristique; on la rectifie à la pression ordinaire. On peut ainsi isoler un produit bouillant vers 180°-185° qu'on a caractérisé comme phénylallylène :



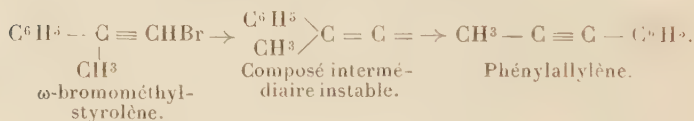
En effet, il se transforme par l'acide sulfurique en phénylpropanone ou propiophénone (semicarbazone fusible à 182°); il ne précipite ni l'azotate d'argent alcoolique, ni le chlorure cuivreux ammoniacal; mais, agité avec une solution aqueuse concentrée de bichlorure de mercure,

il fournit un précipité de formule $C^9H^8HgCl^2$ en même temps que l'on perçoit l'odeur assez agréable de propiophénone formée par hydratation du carbure.

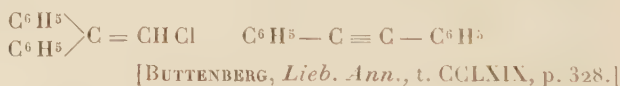
Il n'a pas été possible de trouver de réactif susceptible de caractériser la présence de phénylcyclopropène, ce qui aurait permis de fournir une explication du mécanisme de cette réaction



D'ailleurs cette hypothèse que j'avais tout d'abord envisagée ⁽¹⁾ doit être définitivement écartée et cette réaction semble devoir être considérée simplement comme due à une migration moléculaire ⁽²⁾ occasionnée par l'instabilité du composé formé intermédiairement



Les transformations moléculaires des dérivés chlorés du diphenyléthane et du diphenyléthylène en stilbène et tolane nous fournissent en effet des exemples identiques



[*D. ch. G.*, t. VII, p. 1409; *J. pr. Ch.*, 2^e série, t. XLVII, p. 44.]

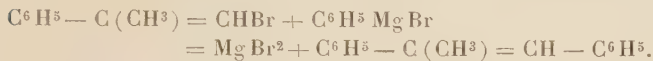
Copulation avec le bromure de phénylmagnésium.

— A une solution étherée de bromure de phénylmagnésium ($\frac{1}{10}$ de mol.), on ajoute $\frac{1}{10}$ de molécule de méthylbromostyrolène, on distille la totalité de l'éther en chauffant

(1) TIFFENEAU, *Comptes rendus*, t. CXXXV, p. 1348.

(2) On réalise la même migration en éliminant HBr par action du magnésium sur la solution étherée de l'ω-bromostyrolène (p. 27).

finallement sous un bon vide; on traite par l'eau. Le produit de la réaction distillé dans le vide bout vers 180°-190° sous 15^{mm} et ne tarde pas à former des cristaux que l'on essore et que l'on fait cristalliser dans l'alcool; leur point de fusion est alors de 80°-81°, c'est du méthylstilbène déjà décrit par M. Klages (¹) et par M. Muller (²). L'équation doit s'écrire



ACTION DU MAGNÉSIUM. ÉTUDE DU DÉRIVÉ ORGANOMAGNÉSIEEN PAR L'ACTION DE L'EAU OU DU GAZ CARBONIQUE. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 5^g de tournure de magnésium; on recouvre d'un peu d'éther anhydre, puis on ajoute une solution éthérée à parties égales renfermant 40^g de méthylbromostyrolène; dès que la réaction est amorcée, ce que l'on réalise en ajoutant une trace d'iode et en chauffant légèrement, elle se poursuit assez énergiquement et très régulièrement.

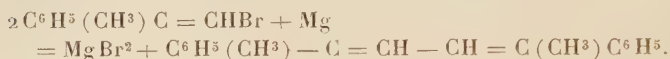
a. Action de l'eau. — Quand la réaction est terminée, on décompose par l'eau, et l'on épuise par l'éther.

La rectification du produit de cette réaction fournit : 1° une fraction bouillant à 160°-170° caractérisée comme méthovinylbenzène par sa transformation en phényl-acétone; 2° une fraction 170°-180° contenant du phényl-propylène caractérisé par son dérivé dibromé fusible à 70°; 3° une fraction passant à 180°-190° constituée par du phénylallylène dû à l'action du magnésium qui joue le rôle d'éliminateur de HCl et fonctionne comme la potasse caustique (*voir* page précédente); 4° un résidu qui se prend en masse dans l'appareil distillatoire et que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Ce produit est fusible à 138°, très soluble à froid dans le benzène; il est assez

(¹) KLAGES, *D. ch. Ges.*, t. XXXV, p. 2245.

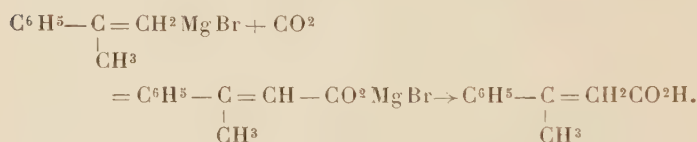
(²) FRITZ MULLER, *Inaugural dissertation*, Leipzig, 1903.

peu soluble dans l'éther, aussi se sépare-t-il en paillettes jaunâtres quand on laisse s'évaporer lentement la solution éthérée contenant les produits de la réaction. Ce composé (1) est le diphenyl-2-5 hexadiène-2-4 formé d'après l'équation



Analyse. — Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{18}$ en centièmes : $\text{C} = 92,30$; $\text{H} = 7,69$. Trouvé : $\text{C} = 92,23$; $\text{H} = 8,04$. Cryoscopie dans benzène; PM trouvé = 225. Calculé = 236.

b. Action du gaz carbonique. — Comme dans les opérations précédentes, on fait agir le magnésium sur une solution éthérée de méthylbromostyrolène; quand la réaction est terminée, on fait passer un courant de gaz carbonique bien sec; on transforme ainsi tout ce qui est à l'état de dérivé organomagnésien vrai en l'acide correspondant



Le produit de la réaction est décomposé par l'eau glacée, on acidule doucement pour mettre l'acide en liberté; on épuise par l'éther; celui-ci est lui-même traité ensuite par une solution de bicarbonate de soude. Après avoir lavé à l'éther cette solution alcaline, on l'acidule fortement, on l'épuise à l'éther et l'on fait évaporer le solvant. L'acide ainsi obtenu fond à 80° , mais il n'est point homogène, car par plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole on parvient à isoler un acide fusible à $97^\circ-98^\circ$ et un acide fusible à 130° ; les deux composés sont des acides β -méthylcinnamiques probablement isomères

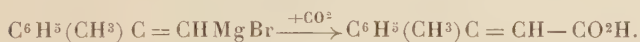
(1) TIFFENEAU, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXVI, p. 1186; *Comptes rendus*, t. CXXXV, p. 1346.

stéréochimiques. Tous deux donnent du méthovinylobenzène par distillation avec un peu de chaux. L'acide fusible à 97°-98° a été obtenu ⁽¹⁾ également par déshydratation et saponification du produit de condensation de l'acétophénone avec de l'iodacétate d'éthyle en présence de zinc ou de magnésium. Cet acide traité par l'acide iodhydrique donne de l'acide dihydrométhylcinnamique $C^6H^5 - CH(CH^3) - CH_2 - CO^2H$ (ébullition 170°-172° sous 20^{mm}; $d_0 = 1080$; fusible vers 40°) en même temps qu'il se forme du cumène par perte de CO^2 . Additionné d'acide hypochloreux, il fournit une petite quantité d'acide méthylphénylchlorolactique instable, tandis que l'on obtient en même temps du méthylchlorostyrolène

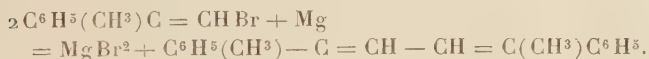


Il ressort de tous ces faits que le magnésium réagit sur l' ω -bromométhylstyrolène ⁽²⁾ de trois façons distinctes :

1° Il donne un dérivé magnésien vrai qui, traité par l'eau, régénère l' α -méthylstyrolène et qui, soumis à l'action de CO^2 , engendre les acides méthylcinnamiques correspondants



2° Il provoque par formation de $MgBr^2$ la soudure des deux radicaux méthylstyroléniques

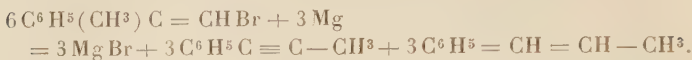


3° Il élimine directement HBr et donne naissance au système instable $C^6H^5 - (CH^3)C = C =$ qui s'isomérise aussitôt en $C^6H^5 - C \equiv C - CH^3$; en même temps une partie de ce phénylallylène se transforme en phénylpro-

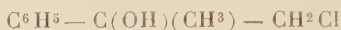
(1) TIFFENEAU, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 985.

(2) L' ω -bromostyrolène fonctionne de la même façon. On avait déjà signalé pour ce composé le rôle éliminateur de HBr joué par le sodium en liqueur étherée (Nef).

pylène sous l'action de l'hydrogène mis en liberté



Action de la diméthylamine. — Le méthylbromostyrolène $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C}(\text{CH}^3) = \text{CHBr}$, chauffé en tube scellé vers 150° - 200° avec une solution benzénique de diméthylamine, reste complètement inaltéré (¹). Cette propriété est d'autant plus curieuse que le composé chloré



donne quantitativement le dérivé aminé correspondant en le chauffant en tube scellé (²).

Cette stabilité de l'élément halogène sur les chaînes non saturées rapproche cette fonction des dérivés halogénés aromatiques où l'halogène fixé sur le noyau n'est que difficilement remplaçable.

VI. — Halohydrines du méthylphénylglycol.

Syn. Halohydrines dérivées du méthovinybenzène.

Les halohydrines du méthylphénylglycol ont été obtenues soit par fixation directe des acides hypochloreux, hypobromeux et hypoiodeux sur le méthovinybenzène, soit par l'action des dérivés organomagnésiens sur les acétones monohalogénées. La première de ces méthodes permet d'obtenir toutes les halohydrines; mais elle a l'inconvénient de fournir des réactions secondaires et peut-être aussi de conduire aux deux halohydrines isomères; la seconde méthode, au contraire, qui ne convient guère qu'à la préparation des chlorhydrines, conduit à des produits dont la constitution est bien déterminée et dont la pureté est tout à fait satisfaisante.

(¹) J'ai observé qu'il en est de même avec l' ω -bromostyrolène $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} = \text{CHBr}$.

(²) FOURNEAU, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 766.

Chlorhydrine du méthylphénylglycol

L'action de l'acide hypochloreux en solution aqueuse sur les carbures éthyléniques ne semble pas conduire dans la majorité des cas à un produit unique. Outre que la chlorhydrine est souvent accompagnée de ses produits de déshydratation, elle peut être constituée elle-même par un mélange en proportions variables des deux chlorhydrines isomères théoriquement possibles; les carbures $\text{RR}' - \text{C} = \text{CH}_2$ peuvent en effet fixer ClOH de deux façons en donnant les chlorhydrines (I) $\text{RR}' - \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_2\text{Cl}$ et (II) $\text{RR}' - \text{CCl} - \text{CH}_2\text{OH}$.

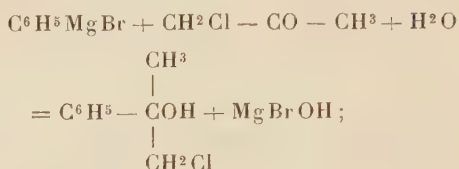
Tandis que pour certains auteurs ⁽¹⁾ la fixation de ClOH a lieu exclusivement dans le sens de la formule (I), pour d'autres elle a lieu dans le sens de la formule (II) ou plutôt à la fois dans l'un et dans l'autre sens ⁽²⁾. Avant de tenter de résoudre cette question, il fallait songer à se procurer une chlorhydrine de constitution déterminée; ce but a été atteint en appliquant aux acétones chlorées les aptitudes réactionnelles des dérivés organomagnésiens alors récemment découverts par M. Grignard. Mais là, également, comme les réactions secondaires pouvaient ne pas être négligeables, j'ai mis à profit la plasticité des méthodes organomagnésiennes pour réaliser la préparation de la chlorhydrine cherchée par deux voies distinctes de façon que les réactions secondaires de chacune d'elles soient nettement différentes :

L'une consiste à faire réagir le bromure de phénylma-

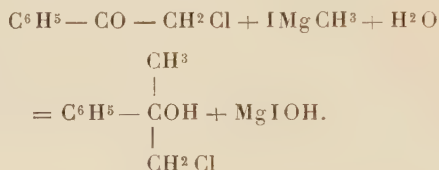
(¹) MARKOWNIKOFF, *Journal de la Société chimique russe*, t. VIII, p. 25; KRASSOUSKY, *Id.*, t. XXXIII, p. 26.

(²) HENRY, *Bulletin de la Société chimique*, 1^{re} série, p. 1649 et 1790; *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 1070.

gnésium sur la chloracétone



dans l'autre, au contraire, c'est l'iodure de méthylmagnésium qu'on fait réagir sur la chloracétophénone



Ces deux méthodes vont être décrites ci-dessous.

I. — *Préparation de la chlorhydrine par les dérivés organomagnésiens.*

1° ACTION DU BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM SUR LA CHLORACÉTONE. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, on place 12^g de tournure de magnésium que l'on recouvre d'environ 60^{cm}³ d'éther anhydre.

D'autre part, on a mélangé 75^g de bromobenzène avec son volume d'éther anhydre et l'on fait tomber ce mélange goutte à goutte en prenant soin, dès le début, d'amorcer la réaction par un artifice quelconque. Quand l'addition du dérivé bromé est terminée, on chauffe doucement pour achever complètement la réaction et on laisse refroidir. Le ballon est alors placé dans un mélange réfrigérant. Par le tube à brome, on fait couler peu à peu, et en agitant fréquemment, 30^g de chloracétone dissoute dans deux fois son volume d'éther anhydre. Quand tout

le liquide a été introduit, on laisse en contact pendant environ une demi-heure en agitant fréquemment ⁽¹⁾ et l'on décompose aussitôt le composé magnésien complexe ainsi formé. A cet effet, on le verse peu à peu, avec l'éther qui le baigne, sur de la glace pilée, en même temps qu'on acidule légèrement par l'acide sulfurique dilué de façon à rendre soluble la magnésie formée. On décante alors le liquide éthéré qui contient la chlorhydrine, on sèche au sulfate de soude et l'on évapore l'éther. Le résidu est distillé dans le vide et passe presque entièrement vers 125°-130° sous 20^{mm}. Une seconde rectification fournit un produit bouillant exactement à 124°-125° sous 17^{mm}, mais contenant toujours de petites quantités de diphényle dont il est impossible de la débarrasser complètement. La densité à 0° est égale à 1,168.

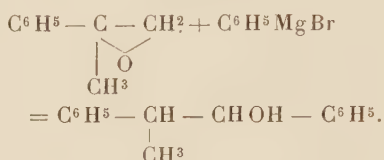
Analyse. — Dosage de chlore : substance 0,2712; AgCl 0,2263; Cl pour 100 : trouvé 20,65; calculé 20,82.

Étude du produit de la réaction. — On soumet le produit brut à un lavage à la soude diluée, puis à l'eau pour enlever le phénol qui a pu se former ainsi que l'excès de chloracétone; on le sèche sur du sulfate de soude et on le chauffe 6 heures en autoclave avec de la diméthylamine. On épuise par l'eau acidulée qui dissout l'excès de diméthylamine et l'aminoalcool formé dans la réaction.

A. La solution benzénique débarrassée des produits basiques est évaporée, et le résidu fractionné dans le vide; on y trouve de petites quantités de méthylchlorostyrolène $C^6H^5-(CH^3)C=CHCl$, du diphényle, du méthylstilbène $C^6H^5-C(CH^3)=CH-C^6H^5$, ainsi que l'alcool $C^{15}H^{16}O$ qui donne probablement naissance à ce dernier par déshydratation. Le méthylchlorostyrolène provient d'une déshydratation partielle de la chlorhydrine, déshy-

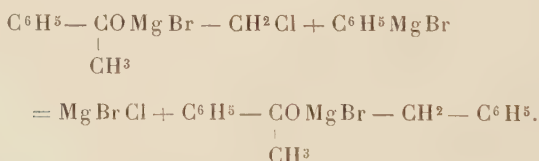
(1) Si l'on évapore l'éther jusqu'à siccité, il y a réaction intramoléculaire et formation de phénylacétone.

dratation qui a pu se produire soit pendant la réaction organomagnésienne, soit pendant le chauffage en autoclave. Le diphenyle se forme, comme on le sait, dans la préparation du bromure de phénylmagnésium. Enfin la présence de l'alcool $C^{15}H^{16}O$ doit être attribuée à la réaction secondaire suivante (1) :



Une réaction secondaire analogue a, en effet, été observée (2) dans l'action de la chloracétone sur le bromure d'éthylmagnésium; il se forme à côté de la chlorhydrine $C^2H^5 - C(OH)(CH^3) - CH^2Cl$, l'alcool $C^2H^5 - CH(CH^3) - CHOH - C^2H^5$.

J'avais supposé, antérieurement, que l'alcool $C^{15}H^{16}O$ était tertiaire et qu'il devait prendre naissance en même temps que son produit de déshydratation (3), par une réaction différente :



Il n'en est rien puisque l'alcool



(1) Cette réaction a été réalisée directement; l'alcool obtenu est incristallisable et fournit par déshydratation du méthylstilbène liquide.

(2) FOURNEAU et TIFFENEAU, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXXIII, p. 711.

(3) TIFFENEAU, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXIX, p. 1158.

déjà décrit ⁽¹⁾, est un produit cristallisé fusible à 51°.

B. Les liqueurs acides d'épuisement sont lavées à l'éther et alcalinisées par la soude; on obtient ainsi un produit basique uniquement constitué par l'aminoalcool



déjà décrit par M. Fourneau ⁽²⁾, et fournissant, comme l'a indiqué cet auteur, la quantité théorique de dérivé benzoylé (voir p. 37).

2° ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM SUR LA CHLORACÉTOPHÉNONE. — Dans une solution éthérée de IMgCH^3 , on fait tomber peu à peu, en refroidissant modérément, une solution éthérée de chloracétophénone. Dès que l'addition est terminée, on verse le produit de la réaction sur de la glace pilée en même temps qu'on acidule légèrement. Les liqueurs éthérées sont séchées et évaporées; le résidu est fractionné deux fois dans le vide. On recueille ainsi un produit bouillant vers 129°-130° sous 23^{mm} dont la densité à 0° est égale à 1,170. Ce produit est plus pur que celui obtenu dans la réaction précédente; sa densité est plus forte et sa teneur en chlore plus élevée.

Analyse. — Dosage du chlore : substance 0,2341; AgCl 0,1962; Cl pour 100 : trouvé 20,74; calculé 20,82.

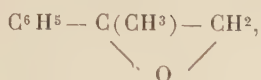
Étude du produit de la réaction. — Le produit brut de la réaction a été étudié comme dans le cas précédent par action d'une solution benzénique de diméthylamine en tube scellé. On constate la présence d'un seul composé basique répondant aux constantes de l'aminoalcool $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}^3) - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array}$, ci-dessus obtenu.

Parmi les produits neutres, moins abondants que dans

⁽¹⁾ HELL, *D. chem. Ges.*, t. XXXVII, p. 457.

⁽²⁾ FOURNEAU, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 766.

2° de l'oxyde



facilement transformable en aldéhyde hydratropique; 3° du diméthylphénylcarbinol; ce dernier se forme également dans la réduction de la chlorhydrine par l'amalgame de sodium.

ACTION DE LA DIMÉTHYLAMINE



— En chauffant de la chlorhydrine provenant de la réaction magnésienne en tube scellé avec une solution benzénique de diméthylamine, on obtient un aminoalcool qui passe complètement en solution aqueuse par agitation avec de l'acide chlorhydrique au $\frac{4}{5}$; après lavage à l'éther et alcalinisation de cette solution acide par du carbonate de soude, on recueille à peu près quantitativement une base liquide, déjà décrite par M. Fourneau ⁽¹⁾, bouillant vers 135° sous 22^{mm} et dont l'iodométhylate fond à 157°. En mélangeant des solutions benzéniques de base et de chlorure de benzoyle, on obtient, avec des rendements presque théoriques, le chlorhydrate du dérivé benzoylé fusible à 205° ⁽²⁾. On voit que cette méthode permet d'entreprendre, ainsi que nous le démontrerons plus loin, l'étude des produits obtenus par fixation directe de l'acide hypochloreux sur le méthylstyrolène.

ACTION DE LA DIÉTHYLAMINE



— On chauffe 6 heures en tubes scellés, vers 110°, 20^g de chlorhydrine, 22^g de diéthylamine et 40^g de benzine; on

⁽¹⁾ FOURNEAU, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 736.

⁽²⁾ Sur le bain de mercure, le point de fusion instantané est de 232° et celui de l'iodométhylate 170°.

essore les cristaux de chlorhydrate de diéthylamine, on évapore partiellement la solution benzénique et l'on épuise par l'acide chlorhydrique au $\frac{1}{5}$. Tous les corps basiques passent dans la solution acide; celle-ci est lavée très soigneusement à l'éther, puis saturée alors par la soude qui met en liberté les composés basiques; on épuise à l'éther, on dessèche la solution éthérée sur le carbonate de potassium sec et l'on évapore l'éther.

Le résidu est fractionné deux fois dans le vide. Le diéthylamino₁-phényl₂-propanol₂ bout vers 138°-140° sous 22^{mm}; son point d'ébullition à la pression ordinaire est d'environ 244°-247°. Dosage de l'azote dans le diéthylaminophénylpropanol : N trouvé pour 100 6,73; calculé pour C¹³H²⁹NO 6,763.

Cet aminoalcool est caractérisé par le point de fusion de son dérivé cinnamylé. Pour préparer celui-ci, on dissout 2^g de base dans 6^g de benzine et l'on y ajoute 4^g de chlorure de cinnamyle; il y a léger échauffement; on active la réaction en chauffant une demi-heure au bain-marie. Par refroidissement lent, il se forme une masse cristalline. Celle-ci est essorée, lavée avec un mélange de benzine et d'éther, puis recristallisée dans un mélange d'acétone et d'éther. Ce dérivé cinnamylé, obtenu ainsi à l'état de chlorhydrate, fond vers 190°-192°.

Analyse. — Azote trouvé pour 100 : 3,70; calculé pour C²²H²⁸O²NCl : 3,748. Chlore trouvé pour 100 : 9,37; calculé pour C²²H²⁸O²NCl : 9,50.

II. — *Préparation de la chlorhydrine par fixation de ClOH sur le méthovinybenzène.*

On prépare une solution aqueuse d'acide hypochloreux soit par l'action du chlore sur l'oxyde de mercure en présence de l'eau, soit par l'action de l'acide borique sur une solution d'hypochlorite de potasse obtenue par double

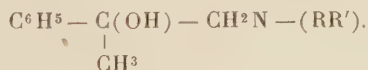
réaction entre l'hypochlorite de chaux et le carbonate de potassium. La solution d'acide hypochloreux est titrée iodométriquement et l'on y ajoute peu à peu un léger excès de méthovinybenzène pendant qu'on maintient une réfrigération énergique. On laisse quelque temps en contact en agitant fréquemment, puis on épuise par l'éther. On réunit les liqueurs éthérées, on les sèche et l'on distille l'éther; le résidu est rectifié dans le vide.

Une première rectification du produit brut fourni par cinq opérations effectuées chacune sur 10^g de carbure, a donné :

		D ₀ .
105-110°	sous 20 ^{mm} , 26 ^g ...	1,122
115-125°	» 12.....	1,140
115-120°	» 8.....	1,050
120-125°	» 26.....	1,174
125-130°	» 23.....	1,184

Les trois premières fractions, rectifiées à nouveau, ont fourni environ 20^g de produit bouillant vers 105°-110° sous 20^{mm}, fixant le brome et identifié avec le méthylchlorostyrène.

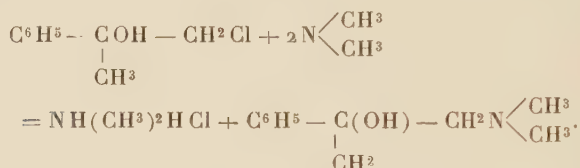
Les deux dernières fractions (49^g), additionnées d'une fraction 120-125 (7^g) provenant de la seconde rectification des trois premières portions, ont été soumises à l'action des amines secondaires; elles ont donné à peu près quantitativement l'aminoalcool



La chlorhydrine obtenue après plusieurs rectifications, sous pression réduite, bout vers 123°-126° sous 21^{mm}, et sa densité est de 1,172 à 0°; elle passe à la distillation dans le vide plus ou moins colorée en rose, puis, par repos, ne tarde pas à prendre une coloration bleu ver-

dâtre persistante. Dosage de chlore : substance 0,2893; AgCl 0,2391. Cl trouvé pour 100 20,44; calculé 20,82.

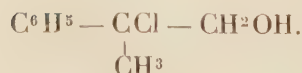
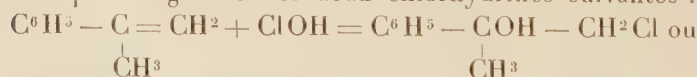
ACTION DE LA DIMÉTHYLAMINE. — 8^g,08 ont été chauffés en tube scellé à 120°, pendant une journée, avec 27^{cm³} d'une solution benzénique titrée de diméthylamine (environ 2^{mol},5). La réaction peut globalement s'écrire de la façon suivante :



Après avoir titré la quantité d'acide sulfurique correspondant aux bases libres (diméthylamine non entrée en réaction et aminoalcool formé), on détermine par le calcul la quantité de chlorhydrine combinée, 6^g,97 (soit 86 pour 100), ce qui correspond à 7^g,3 d'aminocool. Le poids réel d'aminocool obtenu a été de 6^g,5, dont 4^g,7 traités par le chlorure de benzoyle ont fourni 6^g,4 de chlorhydrate de dérivé benzoylé. Ce chlorhydrate fond à 232° comme celui obtenu avec la chlorhydrine $\text{C}^6\text{H}^5 - \underset{\text{CH}^3}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{OH})\text{CH}^2\text{Cl}$ décrite plus haut.

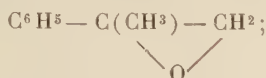


Toutefois, cette identité ne semble pas pouvoir être invoquée pour déterminer dans quel sens s'est effectuée la réaction de fixation de ClOH. On sait que cette réaction peut engendrer les deux chlorhydrines suivantes :



Or, il n'est pas impossible que la diméthylamine n'agisse sur la première de ces chlorhydrines que comme

éliminateur de HCl pour donner l'oxyde



celui-ci réagirait ensuite sur l'excès de base, comme l'a montré M. Fourneau ⁽¹⁾, pour donner un seul amino-alcool : celui qui correspond à l'autre chlorhydrine



On ne peut donc pas conclure à l'absence de la chlorhydrine $\text{C}^6\text{H}^5 - \underset{\text{CH}^3}{\underset{|}{\text{CCl}}} - \text{CH}_2\text{OH}$; je me propose de revenir

sur ce sujet pour élucider cette question.

Bromhydrine du méthylphénylglycol



PRÉPARATION. — 1° *Fixation de l'acide hypobromeux sur le carbure.* — Dans une fiole contenant du brome et de l'eau en quantité suffisante pour obtenir une solution de BrOH au $\frac{1}{100}$, on ajoute peu à peu en agitant et refroidissant continuellement de l'oxyde jaune de mercure en léger excès, on décante et, à la solution claire refroidie, on ajoute le méthovinybenzène (il faut toujours opérer sur de petites quantités de carbure, une dizaine de grammes environ). On laisse reposer dans une allonge et l'on sépare la bromhydrine par décantation ⁽²⁾;

(1) FOURNEAU, Brevet français.

(2) Si l'on voulait extraire la bromhydrine par épuisement à l'éther, il faudrait que la solution aqueuse de BrOH soit préalablement débarrassée par l'addition de sulfure alcalin du bromure mercurique qu'elle renferme, car les solutions aqueuses abandonnent une partie de ce sel à l'éther.

on lave plusieurs fois par agitation avec de l'eau qui enlève le sel mercurique entraîné, puis on rectifie par distillation dans le vide. On réussit plus avantageusement encore cette préparation en opérant comme pour la préparation des iodhydrines, en faisant tomber goutte à goutte une solution chloroformique de brome dans une solution chloroformique de carbure, tenant en suspension un peu d'oxyde jaune de mercure et d'eau.

2° *Action de la bromacétone sur le bromure de phénylmagnésium.* — On opère comme pour la chlorhydrine, en employant autant que possible une assez grande quantité d'éther anhydre. Aussitôt la réaction terminée, on décompose par l'eau et l'on isole la bromhydrine qu'on rectifie dans le vide; les rendements ne sont pas excellents.

La bromhydrine du méthylphénylglycol bout vers 141° sous 19^{mm}; sa densité à 0° est de 1,413. C'est un liquide huileux, presque incolore lorsqu'il est fraîchement préparé, mais se colorant assez facilement en jaune foncé. Les vapeurs irritent fortement les muqueuses.

Dosage du brome : Br trouvé pour 100 36,89; calculé pour C⁹H¹¹OBr 37,209.

Iodhydrine du méthylphénylglycol



Pour préparer cette iodhydrine, on dissout 60^g d' α -méthylstyrolène C⁶H⁵ — C = CH² dans 150^{cm}³ d'éther aqueux



et l'on y ajoute 55^g d'oxyde jaune de mercure finement pulvérisé; puis on fait tomber par petites portions de 5^g à 10^g, en agitant et refroidissant chaque fois, 125^g d'iode.

La réaction déjà étudiée avec d'autres carbures éthylé-

niques par Lippmann ⁽¹⁾, puis par Bougault ⁽²⁾, se formule comme suit :



La liqueur étherée claire est agitée après décantation avec une solution aqueuse d'iodure de potassium qui élimine le biiodure de mercure soluble dans l'éther, puis avec une solution de bisulfite de soude pour enlever les traces d'iode libre; on lave à l'eau, puis on sèche au sulfate de soude. On obtient ainsi une solution étherée d'iodhydrine susceptible d'être employée directement pour diverses réactions. Mais, si l'on veut isoler cette iodhydrine, on distille doucement l'éther au bain-marie.

La rectification dans le vide ne peut être effectuée sans occasionner une assez forte décomposition avec perte d'iode plus ou moins abondante, même si l'on a eu soin d'entraîner préalablement à la vapeur d'eau le produit soumis à cette distillation dans le vide. Il semble que cette facile décomposition est due à des composés iodés voisins, car, après traitement à froid par une petite quantité de solution benzénique d'ammoniaque ou d'amine, on obtient une iodhydrine qui, sous un bon vide, peut être régulièrement fractionnée.

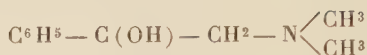
On peut également effectuer cette réaction en remplaçant l'éther aqueux par les alcools éthylique ou méthylique; mais il ne serait pas impossible que, dans les réactions effectuées avec ces solvants, il se forme un peu d'éther oxyde méthylique ou éthylique de l'iodhydrine, car l'odeur du produit obtenu est assez différente suivant qu'on a opéré d'une façon ou l'autre.

D'ailleurs, même en employant l'alcool méthylique absolu, la quantité d'éther oxyde qui a pu se former est très

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 968.

⁽²⁾ BOUGAULT, *Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 529.

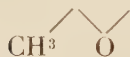
faible, car l'aminoalcool



obtenu par action de la diméthylamine sur le produit brut de la réaction donne presque quantitativement le dérivé benzoylé correspondant, ce qui montre que l'oxhydrile est libre. Toutefois, je dois signaler que l'iodhydrine obtenue au moyen de l'alcool méthylique m'a paru notablement plus stable que celle préparée au sein de l'éther aqueux; elle s'entraîne mieux à la vapeur d'eau et distille dans le vide en ne se décomposant que faiblement. Il n'est pas impossible que le produit préparé dans l'éther contienne une petite quantité de l'iodhydrine isomère où l'iode est fixé sur le carbone tertiaire.

L'iodhydrine du méthylphénylglycol dissymétrique distille vers 144° - 145° sous 12^{mm} avec légère décomposition; elle se décompose également un peu par entraînement à la vapeur d'eau en mettant en liberté des vapeurs d'iode. Sa densité à 0° est de 1,541.

Traitée en solution éthérée par KOH en poudre et agitée pendant une journée, elle se transforme en oxyde $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{C} - \text{CH}_2$; elle fournit également le même oxyde



par un contact de quelques heures au bain-marie avec la potasse aqueuse. Soumise à l'action réductrice du zinc et de l'acide acétique, elle perd les éléments de l'acide hypo-iodeux et elle régénère le carbure éthylénique générateur.

Agitée en solution éthérée au $\frac{4}{5}$ avec une solution aqueuse concentrée d'azotate d'argent en excès, elle perd les éléments de l'acide iodhydrique et se transforme en phénylacétone d'après la réaction



Cette curieuse réaction produit, comme le montre le schéma ci-dessus, une transposition moléculaire dont le mécanisme fera l'objet d'une étude spéciale dans la deuxième partie de ce Travail.

Un excès d'oxyde jaune de mercure peut également provoquer cette élimination de HI, mais, tandis qu'avec NO^3Ag elle est presque immédiate et intégrale, elle est plus lente avec HgO ; après 4 jours d'agitation, 35 pour 100 seulement de l'iodhydrine ont été transformés en phénylacétone; l'iodhydrine restante, agitée encore pendant quelques jours, fournit de nouvelles quantités de phénylacétone.

Constitution de l'iodhydrine dérivée du méthylphénylglycol dissymétrique. — Pour déterminer la constitution de cette iodhydrine, je l'ai transformée en aminoalcools qui ont été identifiés aux composés analogues obtenus avec la chlorhydrine $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}^2\text{Cl}$; la



constitution de cette dernière est en effet établie indiscutablement par son mode d'obtention : action du bromure de phénylmagnésium sur la chloracétone. La méthode de préparation des aminoalcools par action des amines sur des halohydrines a été indiquée dès 1903 par M. Fourneau (¹), qui a montré tout le parti qu'on pouvait en tirer non seulement pour la préparation de plusieurs isomères de l'éphédrine, mais aussi pour fixer les positions respectives de l'oxhydryle et de l'halogène dans les halohydrines.

Les essais que j'ai entrepris ont été effectués avec la

(¹) FOURNEAU, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 766. L'identité de structure de la chlorhydrine et de l'iodhydrine a d'ailleurs été nettement observée par M. Fourneau, car il écrit (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, 6^e série, t. XX, p. 485) que la base méthylaminodiméthylphénylcarbinol s'obtient en chauffant avec la méthylamine soit la chlorhydrine, soit l'iodhydrine.

diméthylamine et avec la diéthylamine. L'iodhydrine qui a servi à déterminer cette constitution a été obtenue en fixant l'acide hypoiodeux sur le méthovinyllbenzène au moyen de l'iode en présence d'éther aqueux et d'oxyde jaune de mercure comme il est décrit plus haut.

Essais avec la diméthylamine. — 1° On mélange 12^g,50 d'iodhydrine avec 25^g de solution benzénique de diméthylamine au $\frac{1}{4}$; on laisse en contact 24 heures; on isole 6^g,6 d'une base bouillant de 130° à 140° sous 35^{mm}. 4^g de cette base traités par le chlorure de benzoyle donnent 6^g,5 de chlorhydrate de dérivé benzoylé fondant à 232°. — 2° On opère sur les mêmes quantités et l'on maintient 12 heures au bain-marie; on obtient 7^g,40 de base distillant vers 130°-134° sous 32^{mm} et donnant 92 pour 100 du rendement théorique en chlorhydrate du dérivé benzoylé fusible à 232°. Ces deux réactions n'ont fourni qu'une seule base et celle-ci est identique avec la base préparée par M. Fourneau dans l'action de la diméthylamine sur la chlorhydrine $C^6H^5(CH^3)COH - CH^2Cl$. Comme la première de ces réactions a été effectuée à froid, il est certain qu'il n'y a pas eu formation intermédiaire d'oxyde d'éthylène. L'iodhydrine préparée comme ci-dessus est donc constituée à peu près totalement par le composé



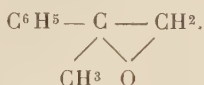
Essais avec la diéthylamine. — Il était utile de vérifier ces résultats avec une autre base; avec la diéthylamine, la réaction est moins énergique et les rendements sont moins bons; mais la concordance avec le produit obtenu à partir de la chlorhydrine connue est parfaite.

30^g d'iodhydrine ont fourni 12^g,4 de produit basique distillant à 138°-144° sous 22^{mm} (ébullition: 138°-140° sous 22^{mm}, 244°-247° pression ordinaire); le chlorhydrate du dérivé cinnamylé recristallisé dans un mélange d'acétone et d'éther fond vers 192°. Dans les mêmes condi-

tions, 20^g de chlorhydrine préparée à partir de la chloracétone ont donné 10^g,8 de la même base caractérisée par son dérivé cinnamylé, fusible à 190°-192°.

L'identité est donc complète et la constitution de l'iodhydrine est bien $C^6H^5 - (CH^3)C(OH) - CH^2I$.

Oxyde de méthovinylbenzène



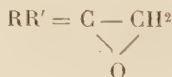
Cet oxyde se prépare soit par l'action à chaud de la potasse aqueuse sur l'iodhydrine ou mieux sur la chlorhydrine du méthylphénylglycol, soit par l'agitation de l'iodhydrine en solution étherée avec de la potasse sèche pulvérisée; enfin le même oxyde s'obtient également dans l'action du sodium métallique sur la solution étherée de la chlorhydrine du méthylphénylglycol en même temps qu'il se forme du méthovinylbenzène et du diméthylphénylcarbinol.

Le procédé de préparation le plus commode et le plus économique consiste à soumettre à l'action de la potasse aqueuse ou alcoolique la chlorhydrine obtenue par l'action du bromure de phénylmagnésium sur la chloracétone. Pour préparer un oxyde plus pur et ne contenant pas de diphenyle, on emploiera de préférence la chlorhydrine provenant de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la chloracétophénone. Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux et maintenu au bain-marie on introduit un excès de potasse aqueuse au $\frac{1}{4}$; puis peu à peu, en agitant énergiquement, on fait tomber la chlorhydrine. Après quelque temps, la réaction est terminée; on décante, on lave à l'eau, on sèche et l'on rectifie dans le vide.

L'oxyde de méthovinylbenzène est un liquide réfrin-

gent plus dense que l'eau, bouillant vers 84° - 85° sous 16^{mm} . Sa densité à 0° est $1,040$. $d_{26^{\circ}} = 1,024$; $n_{D26^{\circ}} = 1,5161$; R. M. trouvé $39,53$. Par simple distillation à la pression ordinaire, il s'isomérise en aldéhyde hydratropique. Les acides dilués, sulfurique, azotique, etc., effectuent déjà cette transformation à froid. Agité directement ou en solution dans l'éther avec de l'oxyde jaune de mercure ou avec une solution aqueuse concentrée d'azotate d'argent, cet oxyde n'est pas isomérisé. Avec le bisulfite de soude, l'oxyde ne donne pas de réaction immédiate, mais peu à peu il se produit un léger échauffement à la limite de séparation des deux couches et la combinaison bisulfitique s'effectue au fur et à mesure que se produit l'isomérisation; cette isomérisation semble donc précéder la combinaison; elle doit être attribuée à l'acide sulfureux libre, car une solution aqueuse de cet acide isomérisé facilement l'oxyde non sans donner quelques produits de résinification.

Par l'action du bromure de phénylmagnésium on obtient un alcool secondaire ne cristallisant pas à -15° , bouillant à 195° - 200° sous 20^{mm} et à la pression ordinaire vers 290° - 300° avec perte d'eau; le même alcool a été obtenu en traitant l'aldéhyde hydratropique par le bromure de phénylmagnésium. Il semble donc que sous l'action des dérivés organomagnésiens les oxydes d'éthylène dissymétriquement disubstitués



fonctionnent comme les aldéhydes $\begin{array}{c} \text{R}' \\ \text{R} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH} - \text{CHO} \text{ (}^1\text{)}$

(¹) Ce mécanisme est confirmé par le mode d'action du bromure d'éthylmagnésium qui agit sur l'oxyde de méthyléthyléthylène en don-

soit parce que cette dissymétrie favorise la rupture de la liaison du carbone tétrasubstitué avec l'oxygène, soit encore parce que les sels de magnésium formés dans la réaction ou le dérivé organomagnésien lui-même isomérisent peu à peu l'oxyde en aldéhyde.

Ajouté par petites fractions à une solution d'acide iodhydrique à 57 pour 100, l'oxyde de méthovinylnbenzène fixe directement HI avec assez fort échauffement en donnant une iodhydrine mélangée d'un peu d'aldéhyde hydratopique. Traitée par l'azotate d'argent, cette iodhydrine, dont la formule est probablement $C^6H^5(CH^3) - Cl - CH^2OH$, ne fournit pas de phénylacétone comme son isomère $C^6H^5(CH^3)C(OH) - CH^2I$.

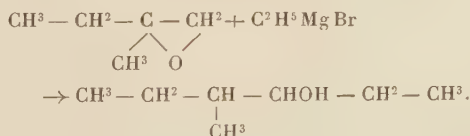
CHAPITRE II.

Homologues du méthovinylnbenzène.

ÉTUDE DES TROIS MÉTHOVINYLTOLUÈNES.

Après que j'eus établi comme on le verra plus loin que les transpositions moléculaires observées chez les dérivés pseudoallyliques sont dues à la migration du groupe phényle, il y avait lieu de rechercher si c'est toujours par le même sommet que le phényle vient, en émigrant, se fixer sur le carbone voisin. On sait que dans la transposition de la benzidine c'est en para que s'effectue la soudure des

nant un alcool secondaire, le méthyl₃-hexanol₄

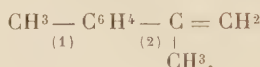


(FOURNEAU et TIFFENEAU, *loc. cit.*).

radicaux aromatiques; or, cette transposition est toute différente lorsque la position para est occupée (transposition semidinique).

J'ai donc tenu à examiner comment s'effectue la migration phénylique, en occupant successivement les diverses positions ortho, méta, para; c'est ainsi que j'ai été amené à étudier systématiquement les trois méthovinyltoluènes. Il ressort de cette étude que dans tous les cas ⁽¹⁾ le phényle reste attaché par le même sommet qu'avant la migration.

Orthométhovinyltoluène



Pour préparer ce carbure on peut déshydrater l'alcool tertiaire correspondant qu'on obtient, soit en faisant agir l'acétone sur le dérivé magnésien du toluène orthobromé, soit par action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'orthotoluylate de méthyle. Le diméthylorthotolylcarbinol ainsi obtenu fond à 41°. Purifié par cristallisation dans l'éther, il bout sans décomposition à 217°-218° à la pression ordinaire et vers 116° sous 22^{mm}; quand il n'est pas suffisamment pur, il se décompose par distillation, même dans le vide, en donnant de l'eau et le méthovinyltoluène. — *Analyse*: Calculé pour C¹⁰H¹⁴O: C = 80,0; H = 9,33. Trouvé: C = 79,85; H = 9,51.

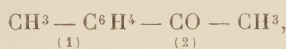
Pour déshydrater régulièrement cet alcool, il suffit de le distiller sur un peu d'acide oxalique cristallisé. On peut également employer la méthode suivante: Dans une solu-

(1) Il en est de même dans le cas du méthovinylxylène étudié récemment par M. Marguery (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXXIII, p. 611).

M. Montagne (*R. tr. ch., Pays-Bas*, t. XXI, p. 6) a été conduit à des conclusions analogues en ce qui concerne les transpositions moléculaires de la série de l'hydrobenzoïne.

tion étherée de 3^{mol} d'iodure de méthylmagnésium, on fait tomber peu à peu, en refroidissant, 1^{mol} d'orthotoluylate de méthyle (1). Quand l'addition du toluylate est terminée, on achève la réaction en maintenant quelques temps au bain-marie, puis on distille la majeure partie de l'éther par chauffage au bain d'huile et l'on décompose sur la glace à la manière habituelle. On obtient ainsi directement le carbure cherché qu'il suffit de rectifier une ou deux fois pour l'obtenir pur. L'orthométhovinytoluène bout à 168°-169°, sa densité à 0° est 0,9076. — *Analyse* : Calculé pour C¹⁰H¹² : C = 90,90 ; H = 9,09 Trouvé : C = 90,81 ; H = 9,27.

Ses propriétés sont calquées sur celles du méthovinybenzène. Il fixe à peu près exactement 2^{at} de brome ; soumis à l'action du sodium et de l'alcool absolu, il est difficilement réductible. Il subit peu à peu une autoxydation lente qui provoque la formation d'aldéhyde formique, mais cette oxydation paraît beaucoup moins rapide que chez ses deux isomères. Par oxydation permanganique il fournit l'orthotolylcétone



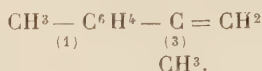
bouillant à 216°.

Par l'action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure en présence d'éther aqueux, on obtient une iodhydrine que HgO ou NO³Ag transforment, avec transposition moléculaire, en orthotolylcétone bouillant à 227° à la pression ordinaire.

Son oxime fond à 75° et sa semicarbazone à 181°.

Dosage d'azote : calculé pour C¹¹H¹⁵ON³ : N = 20,48. Trouvé : N = 20,42.

(1) L'acide orthotoluylique, obtenu par hydrolyse sulfurique du nitrile orthotoluique, a été étherifié par l'alcool méthylique et l'acide sulfurique. Cet éther bout à 97° sous 15^{mm}, sa densité à 0° est 1,079.

Métaméthovinyltoluène

Ce carbure s'obtient comme le précédent par l'action de 3^{mol} d'iodure de méthylmagnésium sur 1^{mol} de métatoluylate de méthyle. Il bout à 183°-185° et sa densité à 0° est égale 0,9115.

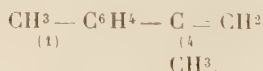
La métatolylcétone $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CO} - \text{CH}^3$, qu'il fournit par oxydation permanganique, a déjà été décrite. Ébullition 218°-220°; $D_{20} = 0,989$, oxime fusible à 94°.

La formation de la formaldéhyde par autoxydation est très nette. Son hydrogénation par le sodium et l'alcool absolu fournit à peu près quantitativement du métacymène synthétique bouillant à 174°-176° ($d_{20} = 0,862$); j'ai caractérisé ce carbure par son dérivé trinitré fusible à 73° et par l'acide métatoluique fusible à 110° qu'il fournit à l'oxydation.

L'iodhydrine, que fournit ce carbure par fixation de IOH, se transforme par l'action de l'azotate d'argent ou de l'oxyde de mercure en métatoluylacétone



bouillant à 228°-229° et de densité 1,019 à 0°. Sa semicarbazone fond à 139°. — *Analyse*: Dosage d'azote: calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{15}\text{ON}^3$, N = 20,48. Trouvé: N = 20,38.

Paraméthovinyltoluène

La préparation de ce carbure s'effectue à partir de la paratolylcétone (acétotoluène) $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CO} - \text{CH}^3$ qu'on obtient aisément par action de chlorure d'acétyle sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium.

Dans une solution étherée de 2^{mol} d'iodure de méthylmagnésium convenablement refroidie, on fait tomber, après l'avoir dissoute dans son volume d'éther anhydre, 1^{mol} d'acétotoluène soigneusement rectifiée et bouillant à 222° . Quand la réaction est terminée, on maintient quelque temps au bain-marie, puis on distille au bain d'huile les $\frac{4}{5}$ de l'éther; on décompose par la glace, on acidule légèrement et l'on isole le carbure par les procédés ordinaires. On le purifie comme le méthovinylnbenzène.

Analyse. — Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{12}$: C = 90,90 ; H = 9,19. Trouvé : C = 90,81 ; H = 9,23.

Le paraméthovinylnbenzène est un liquide incolore, assez mobile, doué d'une odeur de thym assez caractéristique; il bout à 184° - 185° à la pression ordinaire, sa densité à 0° est 0,9122.

Le composé décrit par Errera (¹), bouillant à 198° - 200° , est un carbure impur.

Le paraméthovinylnbenzène fixe la quantité théorique de brome et décolore rapidement à chaud la solution aqueuse de permanganate de potassium. Son hydrogénation (²) par le sodium et l'alcool absolu fournit presque quantitativement le paracymène identique au paracymène naturel bouillant à 174° - 176° ($d_{15^{\circ}} = 0,860$) et caractérisé par le produit de son oxydation permanganique : l'acide para-oxy-isopropylbenzoïque fusible à 155° (³). L'autoxydation du paraméthovinylnbenzène est assez rapide et le carbure récemment préparé ne tarde pas à contenir de la formaldéhyde perceptible à l'odorat et décelable par les

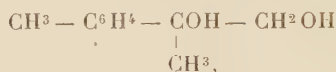
(¹) ERRERA, *Gaz. chim. ital.*, t. XXI, p. 88.

(²) Possédant ce carbure en assez grande quantité, j'ai pu l'hydrogéner également par la méthode de MM. Sabatier et Senderens et obtenir ainsi d'abord du paracymène, puis l'hexahydroparacymène déjà décrit par ces auteurs.

(³) WALLACH, *Liebigs Annalen*, t. CCLXIV, p. 10.

réactifs colorés. L'oxydation permanganique le transforme en paratolylcétone (oxime fusible à 88°).

Son dérivé dibromé est liquide et ne cristallise pas à — 15°; il n'est pas distillable même dans le vide sans décomposition. Chauffé au bain-marie avec de l'eau et du carbonate de baryte il fournit le glycol



fusible à 32°. Traité par l'acide sulfurique concentré et refroidi, il donne un dimère fusible à 40°. — *Analyse*: Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{24}$: C = 90,90; H = 9,09. Trouvé: C = 90,76; H = 9,23.

Comme les autres carbures éthyléniques, le paraméthovinytoluène fixe aisément l'acide hypoiodeux; l'iodhydrine ainsi obtenue est transformée par l'oxyde jaune de mercure en paratolylcétone $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^3$, subissant ainsi la transformation moléculaire déjà plusieurs fois signalée. Cette cétone bout vers 232°-233°, $d = 1,007$, son oxime fond à 90°, sa semicarbazone fond à 158°. Par action de la diméthylamine sur l'iodhydrine du paraméthovinytoluène, on obtient l'aminoalcool



bouillant à 253°-255° et à 135°-136° sous 18^{mm}; $d_0 = 0,982$.

tions sont accompagnées de transpositions moléculaires ; mais on n'a décrit jusqu'ici que des cas isolés, dont le classement ne semble même pas avoir été tenté.

Bien que les principaux faits que je suis en mesure d'apporter, comme contribution à cette étude, n'intéressent surtout que les halohydrines, il était indispensable d'examiner le problème sous son aspect le plus général.

Je me suis donc proposé d'étudier la transformation en aldéhydes ou cétones, non seulement chez les halohydrines et chez leurs générateurs les glycols, mais encore chez leurs voisins immédiats les oxydes d'éthylène.

Ce rapprochement se justifiait d'autant mieux, que les transformations de tous ces composés s'effectuent d'après un mécanisme identique comportant toujours la migration, soit d'un atome d'hydrogène, soit d'un radical carboné ; dans le premier cas, aucun changement ne se produit dans la structure du composé ; dans le second cas, au contraire, la migration du radical carboné entraîne une modification de structure et donne lieu à une *transposition moléculaire*.

Pour la commodité de l'exposition, j'ai dû examiner successivement les glycols (I), les oxydes d'éthylène (II) et, enfin, les halohydrines (III), et faire précéder les détails expérimentaux d'une étude théorique aussi approfondie que possible.

Ce n'est que dans les conclusions formulées à la fin de ce Travail que j'ai plus spécialement montré ce qui, au point de vue des transpositions moléculaires, rapproche ou sépare ces trois classes de composés. J'ai, en particulier, insisté sur ce que, dans les dérivés tétrasubstitués, ces trois classes fonctionnent identiquement en donnant lieu à la même transposition moléculaire (migration pinacolique), alors que, chez les dérivés mono, di et trisubstitués, les transpositions moléculaires (migrations

phényliques) sont plus rares et ne se produisent que dans des cas de structure bien déterminée que j'ai cherché à préciser et à interpréter.

I. — TRANSFORMATION DES GLYCOLS EN ALDÉHYDES OU CÉTONES.

Les agents les plus divers réalisent cette transformation. Pour n'envisager que des phénomènes comparables, je n'examinerai ici que l'action déshydratante des acides dilués⁽¹⁾ et particulièrement de l'acide sulfurique au cinquième. D'après les descriptions classiques, cette réaction de transformation comprend deux phases :

1° Une déshydratation qui s'effectue entre les deux fonctions alcooliques, l'oxhydryle de l'une éliminant H²O avec l'hydrogène non oxhydrylique de l'autre⁽²⁾ (Baeyer, Erlenmeyer) :



2° Une isomérisation de l'alcool instable ainsi formé,

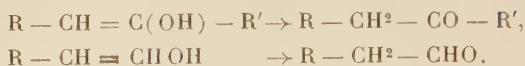
(1) Cette distinction est d'autant plus importante que le plus souvent la nature de l'agent déshydratant intervient efficacement pour modifier, sinon le sens, du moins le mécanisme de la réaction; c'est ainsi que l'emploi du chlorure de zinc solide (Wurtz) rend probable la formation intermédiaire de chlorhydrines et d'oxydes d'éthylène.

(2) De nombreux auteurs admettent d'une façon générale et sans tenir compte de l'agent déshydratant, que cette élimination d'eau a lieu, au contraire, avec l'hydrogène oxhydrylique, en donnant des oxydes d'éthylène (KRASSOUTSKY, *Journ. russ. Phys. Chim.*, t. XXXIV, p. 537. — NEF, *Liebigs Annalen*, t. CCCXXXV, p. 245. — MONTAGNE, *loc. cit.*). Cette opinion n'est nullement fondée, du moins pour ce qui concerne les déshydratations des glycols par les acides dilués. Je rappellerai plus loin que l'oxyde de styrolène $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{CH}_2$ ne se transforme pas en aldéhyde

phénylacétique par l'acide sulfurique au cinquième, alors que chez le phénylglycol, $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2\text{OH}$, cette transformation est rapide; de plus, il semble bien que, puisque les oxydes d'éthylène s'hydratent facilement en glycols, la transformation inverse paraît peu probable.

Je ne partage pas plus la manière de voir de Lieben (*Monatshefte f.*

d'après les réactions générales suivantes :



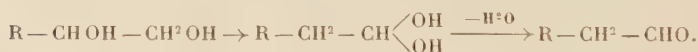
On voit que dans cette dernière phase la fonction aldéhydrique ou cétonique prend toujours naissance sur le carbone qui a conservé l'oxhydryle, c'est-à-dire sur le carbone supportant l'oxhydryle le plus résistant.

Si la structure des composés intermédiaires transitoirement formés dans la première phase était rigoureusement déterminée, ou, en d'autres termes, si l'on connaissait avec certitude le sens dans lequel s'effectue la déshydratation des glycols dans cette première phase, il serait assez facile de préciser la nature et le mécanisme des migrations qui accompagnent ces réactions.

Il n'en est malheureusement pas ainsi, et il faut envisager ce mécanisme séparément pour chaque classe de glycols.

α-Glycols primaires-secondaires et primaires-tertiaires. — Tous ces glycols se transforment en aldéhydes

Ch., t. XXIII, p. 60) et de Kondakow (*Ch. Centralblatt*, 1899, t. II, p. 1120), qui admettent, avant toute action déshydratante, une sorte d'action de contact provoquant l'échange entre un hydrogène et un oxhydryle.

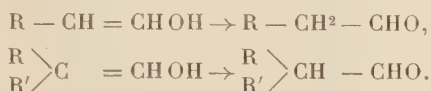


Aucun des composés intermédiaires stables correspondant aux interprétations ci-dessus n'ayant été isolé, j'incline plutôt à admettre la formation intermédiaire de composés instables tels que $\text{R} - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}'$

O
|

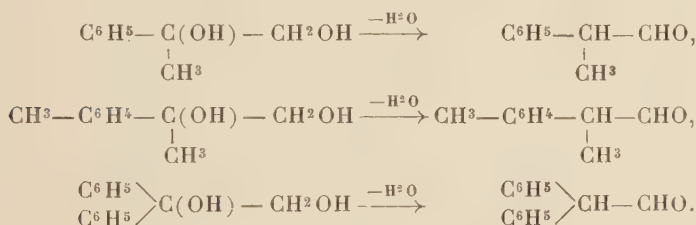
qui tantôt s'isomérisent en $\text{R} - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{R}'$, tantôt seaturent deux à deux en donnant des oxydes diéthyléniques dont la formation a été maintes fois signalée (LIMPRICHT et SCHWANERT, *Ann. Chim.*, t. CLX, p. 186. — ZINCKE, *Ann. Chem.*, t. CCXVI, p. 300. — STÖRMER, *Ber. d. d. ch. Ges.*, t. XXXIX, p. 2298).

sans aucune transposition moléculaire. Quelle que soit la nature des composés intermédiaires (alcools vinyliques, pour Baeyer et Erlenmeyer, éthers diéthyléniques pour Faworski), il y a simplement déplacement de l'atome d'hydrogène du carbone porteur de l'oxhydryle le plus résistant, pour émigrer vers le carbone voisin. C'est ainsi que dans la notation vinylique on a



Étant donné, comme on le montrera plus loin, le rôle efficace joué par les substitutions phénylées dans les migrations moléculaires des halohydrines, il y avait lieu de rechercher si l'introduction de radicaux phénylés modifierait la nature des réactions ci-dessus.

Il n'en est rien et, dans les trois exemples suivants, j'ai pu constater l'absence de toute migration carbonée :



Toutes ces réactions se conçoivent naturellement, si l'on considère que les formules des composés intermédiairement formés $\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ R' \end{array} =CHOH$ ou $\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ CH \\ \diagdown \\ R' \end{array} -CH_2$ $\begin{array}{c} O \\ | \end{array}$ ne permettent pas d'autre déplacement que celui de l'hydrogène.

α-Glycols bisecondaires. — Les glycols bisecondaires présentent dans le cas de l'hydrobenzoïne un exemple de

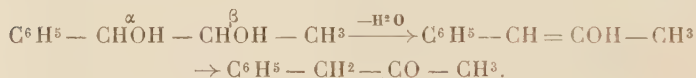
transposition moléculaire nettement caractérisée



Cette transposition est exceptionnelle même chez les glycols bisecondaires aromatiques; on ne l'observe jamais chez les glycols aliphatiques qui se transforment suivant le mode général

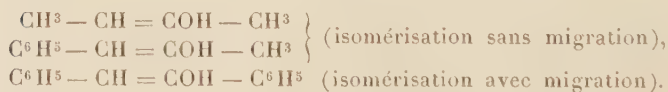


De l'examen de ces deux ordres de réactions, il n'était pas possible de tirer quelque conclusion que ce soit. J'ai songé alors à étudier un glycol intermédiaire, c'est-à-dire un glycol mixte arylaliphatique; je me suis adressé au méthylphénylglycol dont j'ai montré la transformation en phénylacétone



Il est évident qu'ici la déshydratation s'est faite en α ; si en effet elle s'était effectuée en β , on aurait obtenu le dérivé vinylique $C^6H^5 - COH = CH - CH^3$ ou le composé instable correspondant et celui-ci se serait isomérisé soit en propiophénone en l'absence de migration, soit en aldéhyde hydratopique dans le cas d'une migration phénylique.

Si maintenant nous comparons les dérivés vinyliques ⁽³⁾ formés dans chacune des réactions formulées ci-dessous :



(1) BREUER et ZINCKE, *Liebigs Annalen*, t. CXCVIII, p. 182.

(2) KRASSOUTSKY, *Journ. Soc. chim. russe*, t. LXXIV, p. 537.

(3) Bien que les composés intermédiairement formés ne soient probablement pas tous des alcools vinyliques, j'emploie ici cette expression pour faciliter l'exposition du sujet.

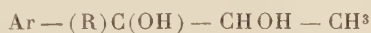
On voit que, dans les cas où il n'y a pas migration, l'oxygène oxhydrique qui échappe à la déshydratation est au voisinage d'un radical aliphatique, alors que, dans le cas de migration, cet oxygène est proche d'un radical aromatique.

On peut donc conclure qu'il n'y a transposition moléculaire que lorsque le composé instable intermédiairement formé possède un radical aromatique au voisinage immédiat de l'oxygène non éliminé dans la déshydratation.

Cette interprétation se trouve singulièrement corroborée lorsqu'on constate que c'est exactement de la même manière que se comportent les glycols secondaires-tertiaires étudiés ci-dessous et que les transpositions observées chez les halohydrines conduisent à des conclusions analogues (*voir p. 74*).

α-Glycols secondaires-tertiaires. — Si l'on admet que, chez les glycols secondaires-tertiaires, la déshydratation s'effectue en grande partie aux dépens de l'oxhydyle tertiaire plus instable, l'étude de ces glycols doit permettre de vérifier les conclusions formulées ci-dessus concernant les conditions qui provoquent les migrations moléculaires.

L'expérience montre (¹) en effet que les glycols



se transforment sans migration en cétones



alors que les glycols $\text{RR}' = \text{C}(\text{OH}) - \text{CHOH} - \text{Ar}$ se transforment avec migration en aldéhydes $\text{ArRR}' \equiv \text{C} - \text{CHO}$; or, on voit que, chez ces derniers glycols, l'oxygène oxhydrique qui ne s'est pas éliminé se trouve au voisinage d'un radical aliphatique (Ar) alors que chez les autres glycols cet oxygène avoisine un radical aliphatique (CH^3).

Le cas du triphénylglycol qui se transforme en triphé-

(¹) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *C. R.*, t. CXLIII, p. 126 et 651.

nyléthanone ⁽¹⁾ et non en triphénylacétaldéhyde, semble en contradiction avec les faits ci-dessus. Il convient cependant de remarquer que dans ce cas la réaction a été réalisée avec des agents tels que Zn Cl^2 , ce qui expliquerait la formation intermédiaire de chlorhydrine et d'oxyde d'éthylène et l'isomérisation de ce dernier en triphényléthanone ⁽²⁾. Il serait intéressant d'examiner à ce point de vue l'action des acides dilués sur le triphénylglycol.

α -Glycols bitertiaires (pinacones). — La transformation des glycols bitertiaires en cétones n'est possible qu'à la condition qu'un des radicaux carbonés ⁽³⁾ émigre; c'est la classique *transposition pinacolique*. Le mécanisme de cette transposition n'est pas encore définitivement établi; dans les interprétations qu'on a tenté d'en donner, il semble qu'on se soit surtout préoccupé jusqu'ici de trouver des systèmes intermédiaires où la saturation des valences soit satisfaite.

Pour certains auteurs ⁽⁴⁾ il y aurait formation d'oxydes d'éthylène qui s'isomériseraient ensuite en cétones; cette interprétation paraît d'autant plus improbable que c'est précisément les oxydes qui s'hydratent en pinacones avec un grand dégagement de chaleur.

Pour d'autres auteurs ⁽⁵⁾ il se produirait par simple contact et avant toute action déshydratante une sorte de chassé-croisé ⁽⁶⁾ entre un oxhydryle et un radical carboné.

(1) GARDEUR, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 3^e série, t. XXXIV, p. 67.

(2) Cet oxyde, isolé par Gardeur, s'isomérisé en triphényléthanone par des cristallisations répétées dans l'acide acétique.

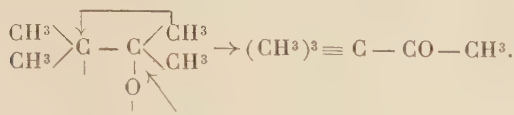
(3) C'est généralement le radical de poids moléculaire le plus élevé qui émigre de préférence (voir p. 107).

(4) KRASSOUTSKY, *Journ. russe Phys. et Chim.*, t. XXXIV, p. 537.

(5) LIEBEN, *Monatshefte f. Ch.*, t. XXIII, p. 60.

(6) Ce système est encore généralement admis pour les migrations du méthyle dans la série du camphre : acide campholytique en acide isolauronolique, α - en β -campholénique, etc.

Il semble beaucoup plus logique d'envisager la déshydratation comme précédant la migration et d'admettre intermédiairement une forme instable à valences libres comme celle adoptée dans la réaction suivante :

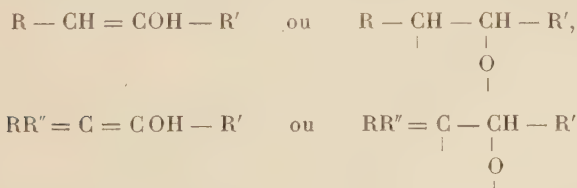


En somme les transformations des divers glycols en aldéhydes ou cétones peuvent être exposées succinctement de la façon suivante :

Les glycols primaires-secondaires et primaires-tertiaires donnent par déshydratation soit les alcools vinyliques $\text{R} - \text{CH} = \text{CHOH}$ et $\text{RR}' = \text{C} = \text{CHOH}$, soit les composés instables $\text{R} - \text{CH} - \text{CH}^2$ et $\text{RR}' = \text{C} - \text{CH}^2$.

Ceux-ci, même dans le cas de substitution phénylée, s'isomérisent en aldéhydes $\text{R} - \text{CH}^2 - \text{CHO}$ et $\text{RR}'\text{CH} - \text{CHO}$ sans transpositions moléculaires par simple migration d'hydrogène (ou encore par fixation et élimination d'eau).

Les glycols bisecondaires symétriques ou dissymétriques et les *glycols secondaires-tertiaires* donnent en se déshydratant des composés instables de formule



qui s'isomérisent différemment suivant que le radical voisin de l'oxygène résistant est aromatique ou aliphatique. Dans ce dernier cas c'est l'hydrogène qui émigre et l'on

obtient, sans transposition moléculaire, les cétones



dans le premier cas, au contraire, c'est le radical aromatique qui émigre et l'on obtient, avec transposition moléculaire, les aldéhydes



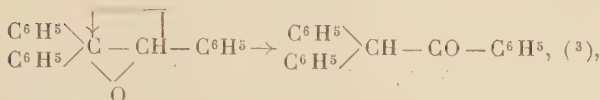
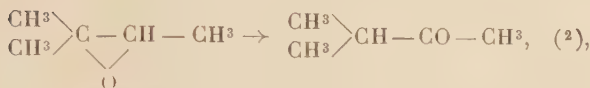
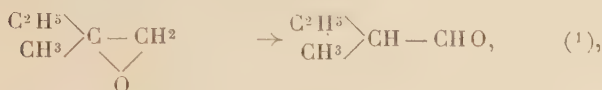
Chez les glycols bitertiaires (pinacones) la déshydratation est suivie d'une migration d'un des radicaux carbonés; cette migration est exigée par la structure tétrasubstituée de ces glycols qui ne sauraient autrement se transformer en cétones (transposition pinacolique).

EN RÉSUMÉ, les faits de transposition pinacolique étant mis à part, puisque les migrations y sont nécessaires et qu'au surplus elles s'effectuent par nécessité aussi bien avec des méthyles et des éthyles qu'avec des phényles, on peut conclure que, *dans la transformation des glycols mono-, di- et trisubstitués, les transpositions moléculaires sont uniquement provoquées par des migrations des radicaux aromatiques (transposition phénylique) et seulement lorsque ces radicaux sont voisins de l'oxygène résistant, c'est-à-dire de l'oxygène qui n'est pas éliminé au cours de la réaction déshydratante.*

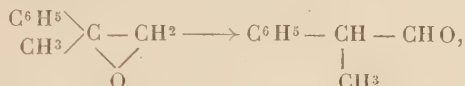
II. — TRANSFORMATION DES OXYDES D'ÉTHYLÈNE EN ALDÉHYDES OU CÉTONES.

Oxydes d'éthylène mono-, di- et tri-substitués. — Tous les oxydes d'éthylène autres que les oxydes tétra-substitués, c'est-à-dire les mono-, di- et tri-substitués, s'isomérisent sans transposition moléculaire par simple migration d'un atome d'hydrogène.

Aux exemples déjà connus :



il faut ajouter le cas de l'oxyde de méthovinyllbenzène décrit ici même :



et de nombreux oxydes d'éthylène étudiés en commun, les uns avec M. Béhal ⁽⁴⁾, les autres avec M. Fourneau ⁽⁵⁾. Comme c'est seulement le mécanisme qu'il est intéressant de souligner ici, je ne ferai que citer en passant que tous les faits connus montrent que la scission de l'oxygène sur l'un des carbones se fait toujours par le carbone le plus substitué et avec d'autant plus de facilité que ces substitutions sont de poids moléculaire plus élevé. De plus, comme, dans la dislocation des oxydes d'éthylène, l'oxygène monovalent est le plus souvent éloigné du groupe aromatique $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} - \text{CH}_2$, on conçoit que



(1) FOURNEAU et TIFFENEAU, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXXIII, p. 741.

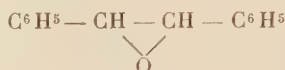
(2) KRASSOUTSKY, *Journ. Soc. chim. russe*, t. XXXIV, p. 537.

(3) GARDEUR, *Bull. Acad. Royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXIV, p. 67.

(4) BÉHAL et TIFFENEAU, *Comptes rendus*, t. CXLI, p. 596.

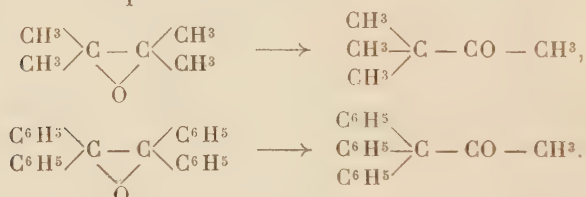
(5) FOURNEAU et TIFFENEAU, *Comptes rendus*, t. CXL, p. 1595; t. CXLI, p. 662.

ces oxydes s'isomérisent toujours sans transpositions moléculaires. Par contre, il me paraît fort probable que par exemple l'oxyde de diphenyléthylène



doive se transposer comme l'hydrobenzoïne en diphenylacétaldéhyde.

Oxydes d'éthylène tétrasubstitués. — L'absence d'hydrogène libre sur les carbones de la fonction oxyde d'éthylène ne permet pas à ces composés de s'isomériser sans migration d'un des radicaux substituants comme dans les exemples suivants :

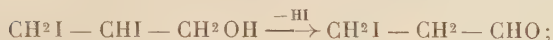
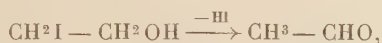


Les transpositions moléculaires qui se produisent ici sont donc tout à fait normales puisqu'elles sont nécessitées par la structure même de la molécule, et elles n'offrent rien de comparable aux transpositions moléculaires que nous avons vu se produire chez les glycols bisecondaires lorsqu'un groupe phényle est voisin de l'oxydryle résistant ou surtout aux transpositions plus curieuses encore qui sont étudiées ci-dessous et qui accompagnent les transformations des halohydrines.

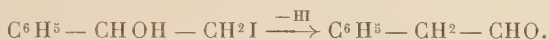
III. — TRANSFORMATION DES HALOHYDRINES ET DE LEURS DÉRIVÉS MAGNÉSIENS EN ALDÉHYDES OU CÉTONES.

Il y a lieu de distinguer le cas des iodhydrines et celui des dérivés magnésiens des chlorhydrines, car les migrations observées chez ces deux groupes de composés se produisent dans des conditions nettement différentes.

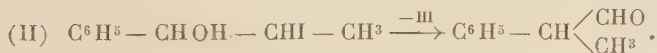
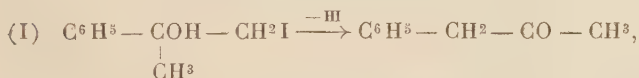
Transformation des iodhydrines en aldéhydes ou cétones. — On sait qu'en enlevant à certaines iodhydrines les éléments de l'acide iodhydrique, on les transforme en composés aldéhydiques ou cétoniques. C'est ainsi que la monoiodhydrine du glycol et la diiodhydrine de la glycérine donnent respectivement l'acétaldéhyde et la β -iodopropionaldéhyde (¹)



de même l'iodhydrine du glycol styrolénique donne l'aldéhyde phénylacétique (²)



Or, tandis que chez ces diverses iodhydrines les transformations s'effectuent sans transposition moléculaire apparente (³), il est d'autres iodhydrines chez lesquelles les mêmes transformations sont accompagnées de transpositions moléculaires si caractéristiques qu'elles se traduisent tantôt par le redressement d'une chaîne ramifiée, tantôt par le phénomène inverse, comme le montrent les deux exemples suivants :



Les nombreux faits de transpositions moléculaires que

(¹) CHARON et PAIX-SÉAILLES, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1407.

(²) BOUGAULT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XXV, p. 496.

(³) J'ai montré plus loin que la transformation de l'iodhydrine du glycol styrolénique en phénylacétaldéhyde s'effectue avec migration



j'ai observés dans ce Travail se rattachent tous plus ou moins à ces deux exemples typiques. Ce qui frappe tout d'abord quand on examine attentivement les formules des composés qui donnent lieu à ces migrations, c'est qu'elles possèdent toutes un groupe phényle voisin de la fonction halohydrine. D'autre part, en considérant les formules (I) et (II), on voit que, pour les réactions du groupe (II), la transposition peut être provoquée aussi bien par une migration du phényle que du méthyle; mais il n'en est plus de même avec les réactions du groupe (I) qui ne peuvent s'expliquer que par une migration du phényle.

J'ai été ainsi amené à admettre que toutes ces transpositions moléculaires, en apparence si différentes, puisqu'elles se traduisent par deux phénomènes inverses, sont provoquées les unes et les autres par une seule et même cause : la migration du radical phényle.

Une première conséquence découlait immédiatement de cette hypothèse, c'est que de telles transpositions moléculaires ne pouvaient exclusivement avoir lieu qu'avec les iodhydrines provenant de composés possédant un phényle contigu à leur fonction éthylénique. Ainsi, je pouvais déjà expliquer pourquoi M. Bougault ⁽¹⁾ n'avait pu obtenir, avec les iodhydrines des dérivés à chaîne allylique tels que le safrol et le méthyleugénol, les mêmes résultats qu'avec les iodhydrines des dérivés à chaîne propylénique.

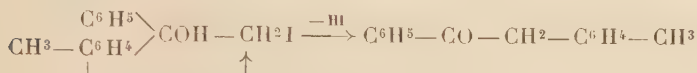
Ma première préoccupation fut alors de mettre en évidence par un exemple précis la possibilité de la migration d'un phényle, par exemple en la provoquant, dans des conditions analogues, sur un corps où, seuls, les phényles fussent susceptibles d'émigrer. Je suis parvenu à faire cette démonstration en transformant l'iodhydrine du di-

(¹) BOUGAULT, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXV, p. 445. — Thèse de Doctorat, p. 11 et 12.

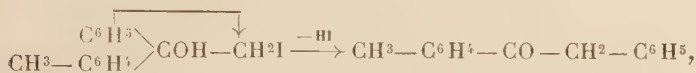
phényléthylène dissymétrique en désoxybenzoïne



La preuve de la migration phénylique m'était également fournie par d'autres faits. C'est ainsi qu'avec l'iodhydrique du paratolylphényléthylène j'obtenais la paraxylylphénylacétone

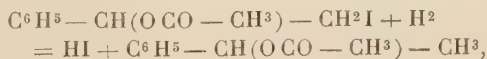


et non la paratolylphénylcétone



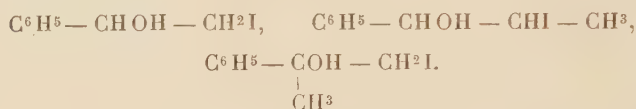
montrant ainsi qu'entre deux phényles c'est le plus lourd, par conséquent le plus substitué, qui émigre de préférence. Ceci étant acquis, si l'on considère que la transformation de l'iodhydrique du styrolène, si facile à réaliser par l'azotate d'argent, ne peut être effectuée par la seule action de l'oxyde de mercure qu'à condition d'alourdir le phényle par une substitution convenable (par exemple par un méthoxyle : cas du méthoxystyrolène, p. 83), on est obligé de reconnaître que, là encore, il y a de fortes présomptions en faveur de la migration phénylique.

Restait cependant à expliquer le mécanisme de ces réactions. J'étais arrêté dans cette voie par l'impossibilité dans laquelle je me trouvais de connaître la constitution de toutes ces iodhydrines, c'est-à-dire de déterminer d'une façon rigoureuse sur quels carbones s'étaient fixés les éléments de l'acide hypoiodéux. Sans doute j'avais bien observé que la réduction de l'acétate de l'iodhydrique du styrolène conduisait à l'acétate du phényléthanol secondaire



mais de telles réactions ne sont pas quantitatives et je n'avais pas la preuve absolue que je désirais.

J'y parvins en utilisant les méthodes données par Fourné pour la préparation et l'identification des amino-alcools, méthode que j'ai déjà citée ici même. Je pus ainsi, pour trois de ces iodhydrines, démontrer ⁽¹⁾ les constitutions suivantes :



Il était dès lors possible d'étudier, pour chacune de ces iodhydrines types, le mécanisme de leur transformation.

Iodhydrine du phénylglycol: $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{I}$.

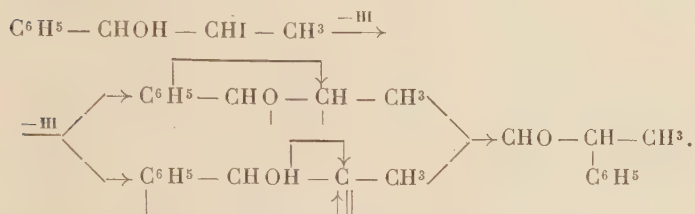
— La constitution de cette iodhydrine confirme les prévisions formulées plus haut concernant la migration du phényle au voisinage de l'oxhydride chez les halohydrines. Quelque hypothèse que l'on fasse sur la constitution du corps intermédiaire, qu'on le considère comme un dérivé vinylique $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{COH} = \text{CH}^2$ ou comme un composé à valences libres tel que $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHOH} - \text{CH} =$ ou $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHO} - \text{CH}^2$, la migration du phényle est indispensable pour donner l'aldéhyde phénylacétique; en l'absence d'une telle migration, on obtiendrait en effet de l'acétophénone comme cela a lieu avec les dérivés $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C}(\text{OR}) = \text{CH}^2$ ou $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CCl} = \text{CH}^2$. D'autre part, on ne saurait admettre ici la formation d'un oxyde d'éthylène, car cet oxyde a été isolé ⁽²⁾ et il ne se transforme pas aisément en aldéhyde phénylacétique, d'ailleurs, l'exemple des deux iodhydrines suivantes

⁽¹⁾ Je noterai en passant que, dans les conditions habituelles de fixation de IOH sur les carbures benzéniques, l'oxhydride se fixe de préférence sur le carbone le plus substitué ou, à égalité de substitution, sur le carbone possédant la substitution la plus lourde.

⁽²⁾ FOURNÉ et TIFFENEAU, *Comptes rendus*, t. CXL, 1895.

montre que la formation intermédiaire d'oxydes d'éthylène est impossible, puisque l'isomérisation de ces oxydes ne conduit pas aux mêmes produits que les iodhydrines génératrices.

Iodhydrine du méthylphénylglycol symétrique $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHOH} - \text{CHI} - \text{CH}^3$. — Le mécanisme est exactement le même que pour l'iodhydrine du phénylglycol

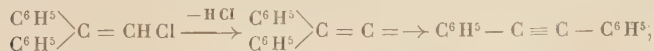


Ici également on peut constater l'aptitude à la migration chez le phényle placé au voisinage de l'oxygène oxyhydrilique, cet oxygène subsistant après l'élimination brusque de HI.

Iodhydrine du méthylphénylglycol dissymétrique $\text{C}^6\text{H}^5 - \underset{\text{CH}^3}{\text{COH}} - \text{CH}^2\text{I}$. — Dans ce cas, le mécanisme est

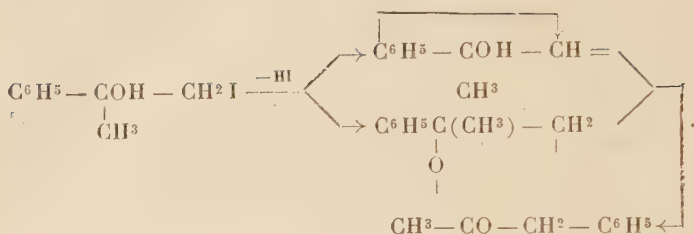
encore identique; mais il importe de remarquer que, schématiquement, il est impossible d'appliquer ici la formule vinylique; on est dès lors obligé de recourir aux formules à valences libres ⁽¹⁾; la réaction s'écrit

(¹) Cet exemple met en évidence l'insuffisance de la formule vinylique qui cesse ainsi d'être applicable à tous les cas. Les formules avec valences libres que j'ai proposées ne sont pas moins hypothétiques; elles permettent cependant de représenter certaines transpositions moléculaires bien connues, non seulement dans le cas ci-dessous où l'élimination de l'hydracide ne peut s'effectuer d'une autre façon,



mais encore dans le cas que j'ai signalé moi-même (*Comptes rendus*, t. CXXXV, p. 1346) où l'élimination de HBr pourrait se faire à la

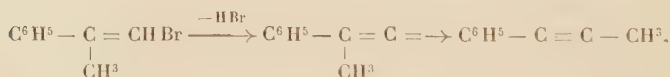
alors



Je n'envisagerai pas ici les autres iodhydrines que j'ai étudiées et qui se trouvent décrites au chapitre suivant dans la partie expérimentale; c'est qu'en effet la constitution de ces iodhydrines n'est pas nettement déterminée. Néanmoins je me suis basé sur l'analogie de structure des carbures initiaux et des aldéhydes ou cétones finales pour attribuer à ces iodhydrines les constitutions générales suivantes: $\text{Ar}(\text{R})\text{COH} - \text{CHI} - \text{R}'$ et $\text{ArCHOH} - \text{CI} = \text{RR}'$.

Quoi qu'il en soit, l'étude attentive des quelques cas envisagés ci-dessus est amplement suffisante pour conclure que la *transformation des iodhydrines aromatiques s'accompagne de migration du phényle* chaque

rigueur entre Br et un hydrogène du CH^3 alors que ce CH^3 reste intact (voyez p. 26)



et enfin surtout dans le cas de $(\text{C}^6\text{H}_5)^2\text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$, lequel, par simple distillation, perd HCl , non pas avec l'hydrogène du carbone voisin pour donner $(\text{C}^6\text{H}_5)^2 - \text{C} = \text{CH}_2$, mais bien avec l'hydrogène contigu, pour conduire au diphenyléthylène symétrique d'après l'équation



fois que ce groupe phényle est voisin du carbone portant l'oxygène oxhydrique résistant. Ainsi les iodhydrines de formule générale $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{CHI}-\text{R}$, $\text{Ar}-\text{C}(\text{OH})-\text{CHI}-\text{R}$ et $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{C}=\text{RR}'$

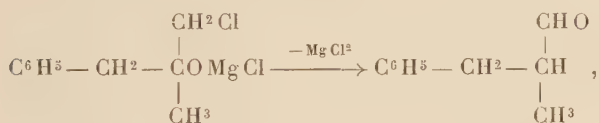
R'

donnent respectivement les composés



Transformation des dérivés magnésiens des chlorhydrines. — J'ai montré que les dérivés magnésiens des chlorhydrines, tels que ceux obtenus par action des composés organomagnésiens sur les chloracétone, se transforment, par évaporation de leur solvant et élimination de sel de magnésium, en aldéhydes ou cétones (¹).

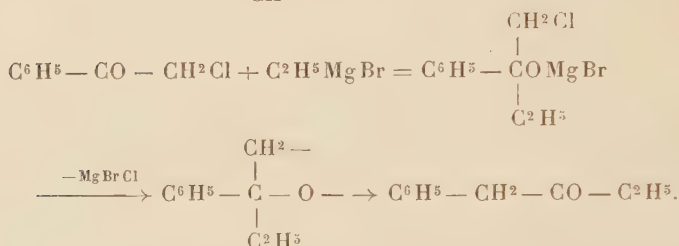
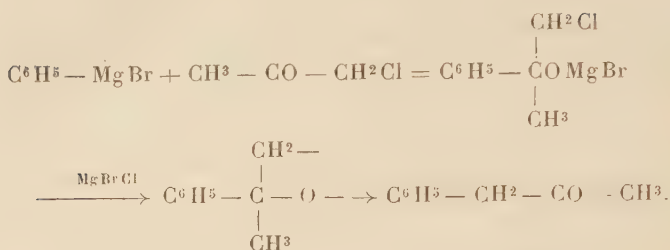
Dans les quelques cas que j'ai envisagés, je n'ai pas observé d'autres transpositions moléculaires que celles dues à la migration d'un phényle et seulement lorsque ce phényle est voisin de la fonction halohydrine. C'est ainsi que la réaction suivante s'effectue sans migration



parce que le C^6H_5 n'est pas directement voisin du carbone portant l'oxhydrique. Au contraire, dans les deux autres exemples décrits ci-dessous, il y a migration phényle; celle-ci s'effectuant probablement avec formation

(¹) TIFFENEAU, *Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 989.

intermédiaire de composés à valences libres



Ces réactions sont du même ordre que celles observées avec les iodhydrines; leur mécanisme, interprété avec les mêmes composés intermédiaires à valences libres, paraît entièrement analogue. Ici, comme pour les iodhydrines, le seul inconnu est de savoir pourquoi l'élimination de HI ou de MgBrCl s'effectue dans certains cas en donnant des oxydes d'éthylène qui peuvent s'isomériser sans migration et dans les autres cas (ceux où le phényle est voisin de l'oxydryle) en donnant des composés incomplets qui ne peuvent s'isomériser qu'avec migration.

CHAPITRE II.

Partie expérimentale.

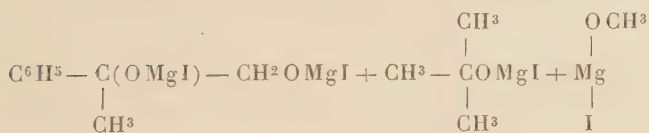
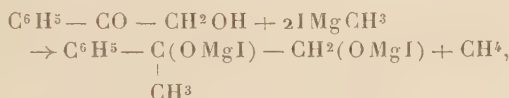
I. — TRANSFORMATION DES GLYCOLS.

Méthylphénylglycol dissymétrique. — Ce glycol a été obtenu en soumettant le dérivé dibromé du méthovinybenzène $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CBr} - \text{CH}^2\text{Br}$ à l'action de la baryte



ou du carbonate de baryte en présence d'eau. Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et placé dans un bain-marie on introduit 2^l d'eau, puis 60^g de dibromure et un excès de carbonate de baryte fraîchement précipité. On maintient pendant plusieurs jours à la température du bain-marie en agitant fréquemment. Quand l'odeur piquante du dibromure est à peu près disparue, on décante, on entraîne à la vapeur d'eau pour séparer le méthyl ω-bromostyrolène qui s'est formé; puis les eaux résiduelles sont saturées de carbonate de potassium et épuisées à l'éther. On évapore l'éther et l'on abandonne le résidu qui ne tarde pas à cristalliser. On le purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole.

J'ai aussi obtenu ce glycol par l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le benzoylcarbinol ou sur son acétate d'après les réactions suivantes :



M. Grignard (1) a également isolé ce glycol parmi les produits de l'action du bromure de phénylmagnésium sur la monochlorhydrine de la glycérine, probablement par suite de la formation intermédiaire de glycide dans une réaction secondaire. Toutefois, le produit ainsi préparé n'est pas absolument pur et ne peut être purifié par cristallisation. Le méthylphénylglycol dissymétrique cris-

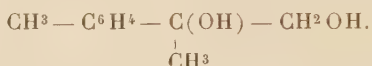
(1) GRIGNARD, *Comptes rendus*, t. CXLI, p. 44.

tallise en aiguilles fusibles vers 40°-41°, son point d'ébullition est de 160°-162° sous 26^{mm}.

Analyse. — Calculé pour C⁹H¹²O² : C = 71,05; H = 7,89. Trouvé : C = 70,94; H = 8,12.

Soumis à l'ébullition avec une solution d'acide sulfurique au $\frac{4}{5}$, il se transforme en aldéhyde hydratropique caractérisée par ses constantes physiques et le point de fusion de sa semicarbazone 153°. On observe en même temps la formation d'une petite quantité d'anhydride de glycol non entraînable à la vapeur d'eau, déjà décrit par Størmer (*loc. cit.*) et analogue aux anhydrides du phénylglycol de Zincke et de l'hydrobenzoïne de Limpricht et Schwanert.

Méthyl p.-tolylglycol dissymétrique



Ce glycol cristallise en aiguilles fusibles à 36°; il bout à 175°-180° sous 15^{mm}.

Analyse. — Calculé pour C¹⁰H¹⁴O² : C = 72,28; H = 8,43. Trouvé : C = 72,16; H = 8,50.

Il a été obtenu comme le précédent par action de l'eau et du carbonate de baryte sur le bromure de *p*-méthovinytoluène et aussi dans l'action de l'iodure de méthylmagnésium soit sur l'acétate de paratolylcarbinol fusible à 84° déjà décrit par Collet (¹), soit sur le paratolylcarbinol. Cet alcool cétonique a été préparé lui-même par saponification de son acétate en le chauffant avec de l'eau et du carbonate de baryte; après cristallisation dans l'éther de pétrole, son point de fusion est 88°.

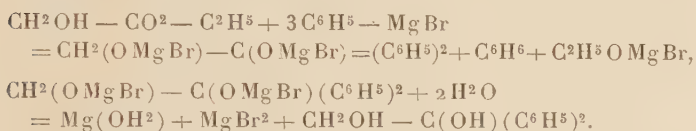
Par ébullition avec de l'acide sulfurique au $\frac{4}{5}$, le glycol se transforme en aldéhyde paraméthylhydratropique bouil-

(¹) COLLET, *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 313 et *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XVII, p. 508.

lant à 219°-221° sous 730^{mm} (non corrigé) dont la semicarbazone fond à 152°; cette aldéhyde a été depuis décrite par Darzens (1) qui indique 159°-160° comme point de fusion de sa semicarbazone.

Diphénylglycol dissymétrique (C⁶H⁵)²C(OH)CH²OH.

Ce glycol s'obtient par action du bromure de phénylmagnésium sur l'éther glycolique (2),



Dans une solution étherée contenant 1^{mol} de glycolate d'éthyle, on fait tomber goutte à goutte, en refroidissant modérément, 3^{mol} de bromure de phénylmagnésium. La réaction est assez énergique; il ne se forme pas de précipité. On laisse quelque temps en contact; on décompose le complexe magnésien en le versant sur de la glace pilée et en neutralisant par la quantité calculée d'acide sulfurique dilué. On décante la liqueur étherée, on la sèche et l'évapore.

Le produit solide est purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool; il fond alors exactement à 122°.

Analyse. — Calculé pour C¹⁴H¹⁴O² : C = 78,50; H = 6,54. Trouvé : C = 78,41; H = 6,68.

Chauffé avec l'acide sulfurique au $\frac{1}{4}$, puis entraîné à la vapeur d'eau, il fournit la diphénylacétaldéhyde bouillant à 170°-175° sous 15^{mm} et donnant une semicarbazone fusible à 162° déjà décrite par Klages (3). L'équation de

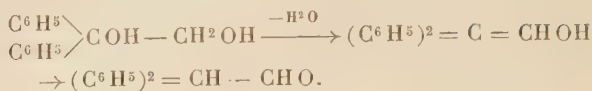
(1) DARZENS, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 1214.

Voir également AUWERS, *Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XXXIX, p. 3762.

(2) PAAL et WEIDENKAFF, *Ber. d. d. chem. Ges.*, t. XXXIX, p. 2063.

(3) KLAGES, *B. d. d. ch. Ges.*, t. XXXIX, p. 1753.

cette transformation peut être écrite

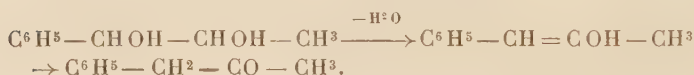


Méthylphénylglycol symétrique



Ce glycol fusible à 92° déjà décrit par Zincke (1) a été obtenu par ébullition du dibromure de phénylpropylène $\text{C}^6\text{H}^5 \text{—} \text{CHBr} \text{—} \text{CHBr} \text{—} \text{CH}^3$ avec une solution de carbonate de potassium à 1 pour 6.

Il se transforme quantitativement par ébullition avec de l'acide sulfurique au $\frac{1}{5}$ en phénylacétone; la formule la plus vraisemblable de cette transformation est



II. — OXYDES D'ÉTHYLÈNE.

Les deux oxydes d'éthylène dont j'ai étudié les transformations ont déjà été décrits : l'un, l'oxyde de styrolène, en collaboration avec M. Fourneau (1); l'autre, l'oxyde de méthovinybenzène, ici même dans la première partie de ce travail (p. 47); je n'examinerai donc que l'action de l'acide sulfurique au $\frac{1}{5}$ sur ces oxydes.

L'oxyde de styrolène est d'une stabilité assez grande en présence des agents hydrolysants; chauffé à l'ébullition avec de l'acide sulfurique au $\frac{1}{5}$, il ne fournit pas d'aldéhyde phénylacétique; il en est de même avec l'acide azotique ou encore avec l'azotate d'argent neutre ou acide. Ce fait a une certaine importance, car il montre que, dans la transformation de l'iodhydrine du styrolène $\text{C}^6\text{H}^5 \text{—} \text{CHI} \text{—} \text{CH}^2\text{I}$, en aldéhyde phénylacétique sous l'in-

(1) ZINCKE, *B. d. d. ch. Ges.*, t. XVII, p. 710.

fluence de l'azotate d'argent, il ne se fait pas intermédiairement d'oxyde d'éthylène. Ce n'est, en effet, qu'à des températures élevées et en présence de métaux catalyseurs que cet oxyde s'isomérise en aldéhyde phénylacétique.

L'oxyde de méthovinyllbenzène s'isomérise très rapidement par chauffage au bain-marie avec de l'acide sulfurique au $\frac{4}{5}$; il est, par contre, stable en présence du nitrate d'argent neutre ou acide, c'est-à-dire dans les conditions où l'iodhydrine du méthovinyllbenzène fournit la phénylacétone; la formation intermédiaire d'oxyde d'éthylène dans cette dernière réaction ne saurait donc pas être envisagée. Par simple distillation à la pression ordinaire l'oxyde de méthovinyllbenzène s'isomérise en aldéhyde.

D'une façon générale on peut dire que la dissymétrie de la disubstitution ainsi que le poids des radicaux substituants favorisent considérablement les isomérisations des oxydes d'éthylène; en effet, l'oxyde de styrolène et l'oxyde de phénylpropylène sont assez stables sous l'action de l'acide sulfurique au $\frac{4}{5}$ ou par chauffage vers 200° et au-dessus; d'autre part, l'oxyde

$$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} - \text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{O}$$

quement disubstitué, mais dont les substituants sont de poids moléculaire peu élevé, offre une stabilité analogue.

De tous ces faits on peut conclure :

1° Que, sous l'action de l'acide sulfurique au $\frac{4}{5}$, les oxydes d'éthylène sont plus stables que les glycols correspondants, de sorte que, dans la transformation de ces derniers en aldéhydes ou cétones, il ne saurait y avoir formation intermédiaire d'oxyde d'éthylène (1);

2° Que, sous l'action de la chaleur seule, la transfor-

(1) KRASSOUSKI (*Journ. russ. Phys. Chim.*, t. XXXIV, p. 537) soutient l'opinion contraire; mais il se base pour cela sur l'action de l'eau à des températures où la simple action de la chaleur provoque l'isomérisation des oxydes.

mation des oxydes d'éthylène en aldéhydes ou cétones dépend du nombre et de la nature des substitutions parce que celles-ci déterminent une instabilité plus ou moins grande de la molécule; de même la transformation des glycols en aldéhydes ou cétones est influencée par le nombre et la nature des substitutions; mais uniquement parce que celles-ci facilitent plus ou moins la déshydratation d'une des fonctions alcools pour donner le composé instable intermédiaire.

On voit ainsi qu'il ne semble exister aucune analogie dans le mécanisme des transformations des oxydes d'éthylène 1-2 et celui des α -glycols, bien que ces transformations s'accomplissent souvent sous l'action des mêmes agents et qu'elles conduisent aux mêmes composés.

III. — IODHYDRINES ET LEUR TRANSFORMATION EN ALDÉHYDES OU CÉTONES.

1. — Iodhydrines aromatiques monosubstituées.



Iodhydrine dérivée du styrolène.



Cette iodhydrine a été préparée en suivant les indications de M. Bougault (¹). Pour déterminer sa constitution, j'ai transformé cette iodhydrine en son éther acétique en la chauffant au bain-marie avec de l'anhydride acétique. J'ai ensuite décomposé l'excès d'anhydride par agitation prolongée avec 1^{vol} ou 2^{vol} d'eau; finalement, le produit brut contenant l'acétoiodhydrine a été réduit par le zinc et l'acide acétique aqueux; le liquide ainsi obtenu entraîné par la vapeur d'eau, puis distillé dans le vide, fournit un éther acétique non iodé bouillant à 215°. La saponification de cet éther conduit à l'alcool phényléthyl-

(¹) BOUGAULT, *Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 529.

lique secondaire $C^6H^5-CHOH-CH^3$ que j'ai caractérisé par ses constantes physiques et par identification de sa phényluréthane avec celle déjà décrite par Klages ⁽¹⁾ fusible à 94° .

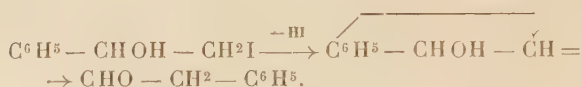
On peut donc conclure que l'iodhydrine dérivée du styrolène contient le composé $C^6H^5-CHOH-CH^2I$; mais, comme la réaction n'est pas quantitative, cela ne suffit certainement pas pour affirmer que ce composé en soit le constituant unique. Or, en soumettant cette iodhydrine à l'action d'un excès de diméthylamine, on obtient à peu près quantitativement un amino-alcool bouillant très régulièrement à 120° sous 20^{mm} et donnant, par action du chlorure de benzoyle, la quantité théorique de chlorhydrate de dérivé benzoylé fusible sans variation à 210° ; il en résulte que l'iodhydrine fournie par le styrolène est un composé unique répondant à la formule $C^6H^5-CHOH-CH^2I$.

L'aminoalcool $C^6H^5-CHOH-CH^2N(CH^3)^2$ a été identifié avec le produit de réduction de la diméthylamino-acétophénone (diméthylphénacylamine de Rumpell). D'autre part, j'ai constaté que, par action à froid de 1^{mol} de diméthylamine, l'iodhydrine dérivée du styrolène fournit, en même temps que de l'iodhydrate de diméthylamine, de l'iodhydrate de l'amino-alcool ci-dessus fusible à 159° . Il en résulte que, s'il y a formation intermédiaire d'oxyde d'éthylène, il y a simultanément formation de l'amino-alcool, de sorte que l'iodhydrine et l'oxyde de styrolène agissent dans le même sens. De plus, en soumettant l'oxyde de styrolène à l'action de HI, j'ai obtenu l'iodhydrine isomère $C^6H^5-CHI-CH^2OH$ qui cristallise dans l'alcool dilué en paillettes fusibles vers 79° .

La transformation de l'iodhydrine du styrolène en aldé-

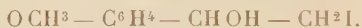
(1) KLAGES et ALLENDORFF, *Berichte d. d. ch. Ges.*, t. XXXI, p. 1003.

hyde phénylacétique réalisée par M. Bougault (*loc. cit.*) s'effectue donc vraisemblablement par le mécanisme suivant qui implique une migration du groupe phénylique



Il faut remarquer, comme l'a fait observer M. Bougault, que cette transformation ne peut pas être réalisée par l'oxyde jaune de mercure, mais seulement par l'azotate d'argent. Or, si le radical phényle est alourdi par une substitution telle qu'un méthoxyle, cette transformation devient possible par la seule action de l'oxyde de mercure, c'est ce que montre l'exemple suivant fourni par l'iodhydrine du paraméthoxystyrolène.

Iodhydrine dérivé du paraméthoxystyrolène



Préparation du paraméthoxystyrolène. — Le paraméthoxystyrolène $\text{OCH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH} = \text{CH}_2$ a été obtenu en déshydratant par la méthode de Klages (*loc. cit.*) l'alcool paraméthoxyphényléthylique secondaire $\text{OCH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$, préparé par action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'aldéhyde anisique. Il bout à 95°-96° sous 16^{mm} et distille à la pression ordinaire vers 204°-205° comme l'avait déjà publié Perkin (1) et comme Klages (2) l'a annoncé ultérieurement; sa densité à 0° est égale à 1,0155. En solution chloroformique, il fournit un dérivé bromé cristallisé fondant à 78°-79°. Il se polymérise spontanément comme le styrolène en une masse vitreuse.

Préparation et transformation de l'iodhydrine. —

(1) PERKIN, *Berichte d. d. ch. Ges.*, t. XI, p. 515.

(2) KLAGES, *Berichte d. d. ch. Ges.*, t. XXXVII, p. 3592.

15^g de méthoxystyrolène sont dissous dans 100^{cm³} d'éther aqueux et additionnés de 45^g d'oxyde jaune de mercure porphyrisé; on ajoute peu à peu et en refroidissant 50^g d'iode et aussi, de temps en temps, quelques gouttes d'eau. On sépare le liquide éthéré et l'on y réunit les éthers de lavage du sel mercurique. Les liquides éthérés sont agités avec une solution d'iodure de potassium additionnée de quelques gouttes de bisulfite. On agite alors avec un excès de bisulfite de soude et l'on obtient une combinaison bisulfite solide qu'on fait recristalliser dans l'eau bouillante. On la décompose par le carbonate de potassium et l'on isole l'aldéhyde méthoxyphénylacétique.

Analyse. — Calculé pour $C^9H^{10}O^2$: C p. 100 = 72,00; H = 6,66. Trouvé : C = 71,89; H = 6,74.

Aldéhyde p.-méthoxyphénylacétique. — Cette aldéhyde bout à 255°-256° à la pression ordinaire; sa densité à 0° est égale à 1,140. Elle fournit une oxime fusible à 121°⁽¹⁾; la semicarbazone cristallisée dans le benzène fond à 181°-182°.

La réduction de cette aldéhyde par le zinc et l'acide acétique m'a fourni l'acétate de p.-méthoxyphényléthanol bouillant à 156°-157° sous 11^{mm} et vers 277°-278° à la pression ordinaire, $d^0 = 1,101$. Par saponification de cet acétate, j'ai obtenu l'alcool paraméthoxyphényléthylque primaire cristallisé fusible à 23°-24° et bouillant vers 150° sous 12^{mm} ou vers 264°-266° à la pression ordinaire.

Sa phényluréthane, décrite également par Grignard⁽²⁾, fond à 125°.

Analyse. — Calculé pour $C^{10}H^{17}O^3N$: N = 5,16. Trouvé : N = 5,04.

(¹) La même oxime a été obtenue par Bouveault par une voie différente (*Comptes rendus*, t. CXXXV, p. 41). C'est par une erreur d'impression que cette oxime est décrite par cet auteur fusible à 112° au lieu de 121°.

(²) GRIGNARD, *Comptes rendus*, t. CXLI, p. 44.

L'oxydation de l'aldéhyde au moyen de l'oxyde d'argent en présence d'un lait de chaux m'a fourni l'acide méthoxyphénylacétique fusible à 86° . Son éther méthyllique bout à 142° - 143° sous 16^{mm} et à 261° - 262° à la pression ordinaire, $d^0 = 1,135$.

2. — Iodhydrines bisubstituées symétriques



Iodhydrine dérivée du phénylpropylène



Préparation du phénylpropylène. — Ce carbure a été obtenu par déshydratation du phényléthylcarbinol $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$. Cet alcool secondaire, que fournit l'action de l'aldéhyde benzoïque sur le bromure d'éthylmagnésium, se déshydrate assez régulièrement par des distillations répétées à la pression ordinaire, ainsi que l'ont également observé Hell et Bauer ⁽¹⁾.

Préparation et transformation de l'iodhydrine. — Pour étudier la transformation de cette iodhydrine en aldéhyde hydratopique, on peut partir du carbure brut bouillant vers 175° - 180° sans recourir à la purification de ce dernier par distillation sur le sodium ⁽²⁾. On dissout le carbure dans l'éther aqueux et l'on ajoute un excès d'oxyde jaune de mercure; puis peu à peu en refroidissant et agitant on fait tomber de l'iode jusqu'à ce que la liqueur étherée ne se décolore plus; on prolonge l'agitation pendant quelques heures afin d'achever complète-

(1) HELL et BAUER, *Berichte d. d. ch. Ges.*, t. XXXVI, p. 206.

(2) Le carbure pur ainsi préparé bout à 171° - 173° à la pression ordinaire et à 76° - 78° sous 19^{mm} , $d^0 = 0,936$. J'ai obtenu également le phénylpropylène dans diverses autres réactions : isomérisation du phényl-3-propylène $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$, action de l'iodure de méthylmagnésium sur l' ω -bromostyrolène $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} = \text{CHBr}$; ces méthodes ne peuvent être employées comme procédé de préparation.

ment l'action de l'oxyde jaune de mercure (1). La liqueur éthérée filtrée est agitée d'abord avec une solution d'iode de potassium contenant quelques gouttes de bisulfite, puis agitée avec une solution de bisulfite de soude. La combinaison bisulfitique obtenue est purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante.

Par décomposition, on obtient l'aldéhyde hydratropique qu'on rectifie dans le vide.

Analyse. — Calculé pour $C^9H^{10}O$: C = 80,59; H = 7,46. Trouvé C = 80,46; H = 7,60.

Aldéhyde hydratropique. — Cette aldéhyde bout à 93° sous 11^{mm} et à 204° à la pression ordinaire. Sa densité à 0° est égale à 1,019. Sa semicarbazone recristallisée dans le benzène commence à fondre au bloc Maquenne vers 153°-154° (2). Son oxime est liquide; elle bout à 124° sous 7^{mm} et sa densité à 0° est égale à 1,073.

Réduite par le zinc et l'acide acétique, l'aldéhyde hydratropique fournit l'éther acétique de l'alcool hydratropique, qui conduit, par saponification, à l'alcool hydratropique $C^6H^5-CH-CH_2OH$ bouillant vers 113°-114°



sous 14^{mm}, et dont la densité à 0° est égale à 1,017.

L'oxydation de l'aldéhyde hydratropique par l'oxyde d'argent en présence de chaux fournit l'acide hydratropique bouillant à 160° sous 25^{mm} et vers 259°-261° à la pression ordinaire; sa densité à 0° est égale à 1,1. L'hydratropate de calcium cristallise avec 2^{mol} d'eau $(C^9H^9O_2)^2Ca + 2H_2O$; l'hydratropate de méthyle bout à 119° sous 22^{mm}.

Par l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'al-

(1) On pourrait également effectuer la décomposition de l'iodhydrine par l'azotate d'argent.

(2) Ce point de fusion a été indiqué par plusieurs auteurs (DARZENS, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 1214; CLAISEN, *Berichte d. d. ch. Ges.*, t. XXXVIII, p. 700; KLAGES, *Id.*, t. XXXVIII, p. 1969).

déhyde hydratropique, j'ai préparé l'alcool



déjà obtenu par moi dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'oxyde de méthovinyllbenzène et préparé antérieurement par Fritz Müller ⁽¹⁾ par réduction de la méthyl-désoxybenzoïne. Cet alcool 1.2-diphényl-1-oxypropane bout vers 180°-182° sous 19^{mm}; il distille à la pression ordinaire vers 300°-305° avec légère perte d'eau. Traité par le pentachlorure de phosphore il fournit, comme l'alcool de Müller, le dérivé chloré fusible à 139°-140°.

Constitution de l'iodhydrine dérivée du phénylpropylène. — L'iodhydrine qui a été soumise à cette étude a été obtenue au moyen de phénylpropylène provenant de l'isomérisation de l'allylbenzène synthétique; elle ne renferme donc pas d'alcool secondaire $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}^3$. L'iodhydrine dérivée de ce carbure d'après la méthode ordinaire a été chauffée quelques heures au bain-marie avec un excès d'anhydride acétique; l'acétoiodhydrine ainsi formée est réduite par le zinc et l'acide acétique. Parmi les produits de cette réduction entraînés par la vapeur d'eau, on trouve l'acétate $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CHO}(\text{CO} - \text{CH}^3) - \text{CH}_2 - \text{CH}^3$ caractérisé par la phényluréthane de l'alcool correspondant qu'on a isolé par saponification.

Si, d'autre part, on traite la même iodhydrine par la diméthylamine, on obtient à peu près quantitativement un seul aminoalcool, le phényl-1-diméthylamino-2-propanol-1 fusible à 47° déjà décrit par Fourneau ⁽²⁾. Il en

⁽¹⁾ FRITZ MÜLLER, *Inaugural Dissertation*, Leipzig, 1903, p. 24.

⁽²⁾ FOURNEAU, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 6^e série, t. XX, p. 488.

résulte que l'iodhydrine dérivée du phénylpropylène est constituée par une substance unique et que l'oxyhydrile y est fixé sur le carbone voisin du phényle, c'est-à-dire qu'elle répond à la formule $C^6H^5-CHOH-CHI-CH^3$.

Iodhydrine dérivée du méthyl-3-phénylbutylène



Préparation du méthyl-3-phénylbutylène. — L'alcool $C^6H^5-CHOH-CH^2-CH(CH^3)^2$ qui conduit à ce carbure a été obtenu par action du chlorure d'isobutylmagnésium sur l'aldéhyde benzoïque (rendement 50 pour 100); cet alcool, déjà décrit par Grignard (¹), bout vers 134°-135° sous 22^{mm} et vers 235°-236° sous 746^{mm}. 60^g de cet alcool ont été déshydratés en les soumettant à la distillation avec le tiers de leur poids d'acide oxalique cristallisé. On a ainsi obtenu 38^g de carbure brut bouillant à 201°-205°. Le carbure purifié, déjà décrit par Künckell (²), bout à 201°-202° sous 760^{mm}, sa densité à 0° est de 0,904. Il fournit un dérivé dibromé solide, peu soluble dans l'alcool d'où il cristallise en aiguilles fusibles à 129° sur le bain de mercure. Dosage de brome : substance 0,2160; Ag Br = 0,2641. Trouvé en centièmes Br = 52,02. Calculé pour $C^{11}H^{11}Br^2$, Br = 52,28.

Préparation et transformation de l'iodhydrine. — On soumet le méthylphénylbutylène à l'action de I et HgO comme il a été fait pour le phénylpropylène. Le produit de la réaction, isolé comme il a déjà été exposé, colore le réactif de Schiff et se combine au bisulfite de soude; c'est l'isopropylphénylacétaldéhyde



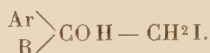
bouillant à 222°-225°. Elle fournit une semicarbazone

(¹) GRIGNARD, *Ann. de Phys. et de Chim.*, 7^e série, t. XXIV, p. 467.

(²) KUNCKELL, *Berichte d. d. chem. Ges.*, t. XXXVII, p. 1088.

fusible à 140°. Dosage d'azote : calculé pour $C^{12}H^{17}ON^3$, en centièmes, $N = 19,17$; trouvé $N = 19,03$.

3. — Iodhydrines bisubstituées dissymétriques

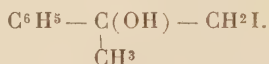


Iodhydrine dérivée du méthovinylobenzène.

Iodhydrine du méthylphénylglycol



La préparation et les propriétés de cette iodhydrine ont été décrites ici même (p. 42), sa constitution a de même été nettement établie et correspond à la formule



Nous n'examinerons ici que sa transformation en phénylacétone. Quand on agite une solution étherée d'iodhydrine avec un excès de solution concentrée de nitrate d'argent, il y a élimination d'acide iodhydrique à l'état d'iodonitrate d'argent et formation de phénylacétone.

Si la préparation de l'iodhydrine a été effectuée en milieu étheré, il suffit de filtrer la solution étherée, puis de l'agiter avec une solution aqueuse d'un iodure alcalin et de la laver ensuite soigneusement à l'eau. Si, au contraire, on l'a préparée en milieu alcoolique, la solution filtrée est additionnée d'un grand excès d'eau légèrement iodurée; l'iodhydrine se précipite, on la décante, on la dissout dans deux volumes d'éther. La solution étherée d'iodhydrine est ajoutée peu à peu à une solution aqueuse concentrée et refroidie de 2^{mol} de nitrate d'argent. On agite chaque fois vigoureusement. Finalement la liqueur étherée est séparée par décantation de la couche aqueuse et du précipité cristallin qui se sont formés, puis on

épuise une seconde fois à l'éther et l'on décante à nouveau. Les liqueurs étherées sont réunies; après les avoir lavées soigneusement, on les agite avec un excès de bisulfite de soude, on obtient ainsi une combinaison bisulfitique solide qu'on lave plusieurs fois à l'éther après l'avoir préalablement séchée sur une plaque poreuse; on décompose la combinaison bisulfitique par le carbonate de soude à chaud et par épuisement à l'éther on obtient la phénylacétone. La même transformation, quoique plus lente et beaucoup moins complète, s'effectue également avec l'oxyde jaune de mercure.

La phénylacétone bout à 213° - 214° , à la pression ordinaire; sa densité à 0° est égale à 1,0257. Elle donne une phénylhydrazone fusible à 83° déjà décrite par Trenkler (¹).

Sa semicarbazone est fusible à 197° .

Analyse. — Calculé pour $C^{10}H^{13}ON^3$: N = 21,98 pour 100; trouvé : N = 22,5.

Réduite par l'amalgame de sodium, la phénylacétone conduit au phényl₄-propanol₂ $C^6H^5-CH^2-CHOH-CH^3$ bouillant à 212° - 213° et de densité 1,011. Cet alcool fournit une phényluréthane fusible à 94° .

Analyse. — Calculé pour $C^{16}H^{17}O^2N$: N = 5,49 pour 100; trouvé : N = 5,37.

Traitée par le bromure de phénylmagnésium, la phénylacétone conduit directement non pas à l'alcool tertiaire $C^6H^5-COH-CH^2-C^6H^5$, mais à son produit



de déshydratation, le méthylstilbène, bouillant à 176° - 180° sous 19^{mm}, fusible à 81° - 82° . Klages (²) a observé le même fait en faisant réagir l'iodure de méthylmagnésium sur la désoxybenzoïne. Ce n'est que dans l'action du chlorure

(¹) TRENKLER, *Liebigs Annalen*, t. CCXLVIII, p. 110.

(²) KLAGES, *Berichte d. d. ch. Ges.*, t. XXXV, p. 2648.

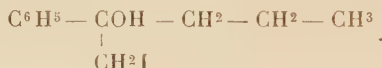
de benzylmagnésium sur l'acétophénone que Hell ⁽¹⁾ a pu obtenir le diphényl-1-2-propanol₂ fusible à 51°.

Il semble donc intéressant de noter que l'emploi de dérivés bromés et iodés facilite la déshydratation des alcools tertiaires dans les réactions organo-magnésiennes et que pour éviter ces réactions secondaires l'emploi d'un dérivé chloré est, dans certains cas, indispensable.

Iodhydrines des méthovinylltoluènes.

Ces iodhydrines donnent, toutes trois, les tolylacétones correspondantes; les unes et les autres ont été décrites dans la première Partie et je n'y reviendrai ici que pour souligner ce fait que, dans les migrations phényliques qui accompagnent les transformations de ces iodhydrines, les chaînes latérales conservent leur même point d'attache sur le noyau aromatique.

Iodhydrine dérivée du n-propylstyrolène



Préparation du n-propylstyrolène



— Ce carbure a été obtenu en faisant perdre CO² à l'acide C⁶H⁵ — C(C³H⁷) = CH — CO²H par simple distillation à la pression ordinaire. Deux réactions successives conduisent à cet acide. On condense tout d'abord, en présence de magnésium, la phénylbutanone et l'éther iodacétique dissous dans la benzine anhydre; on enlève ensuite H²O à l'éther d'oxyacide ainsi formé soit par distillation à la pression ordinaire, soit par distillation avec de l'anhydride acétique. On obtient ainsi l'éther de l'acide

(¹) HELL, *Berichte d. d. ch. Ges.*, t. XXXVII, 1904, p. 453.

cherché qu'il suffit de saponifier. Cet acide, qu'il n'a pas été possible de faire cristalliser, bout à 198°-201° vers 18^{mm}. Distillé lentement à la pression ordinaire, il perd CO² en fournissant un carbure bouillant vers 198°-202° et de densité 0,9138 à 0°.

Analyse. — Calculé pour C¹⁴H¹⁴ en centièmes : C = 90,41; H = 9,58. Trouvé : C = 90,15; H = 9,46.

Ce carbure fixe à peu près la quantité théorique de brome en donnant un dérivé dibromé liquide.

Préparation et transformation de l'iodhydrine. — 10^g de carbure sont dissous dans 75^{cm³} d'alcool à 90° et additionnés de 10^g d'oxyde jaune de mercure finement pulvérisés; on ajoute alors peu à peu 16^g d'iode jusqu'à ce que la coloration de l'iode soit persistante. On essore et le liquide filtré est précipité par un grand volume d'eau contenant quelques gouttes de bisulfite et un peu d'iodure de potassium. On agite énergiquement et l'on décante environ 15^g d'iodhydrine. Celle-ci est dissoute dans son volume d'éther et agitée énergiquement avec une solution concentrée de nitrate d'argent. On obtient ainsi une cétone non combinable au bisulfite bouillant vers 238°-240° à la pression ordinaire (non corrigé) de densité 0,9889 à 0° et fournissant une semicarbazone qui cristallise dans le benzène en paillettes fusibles à 189°. Cette cétone paraît identique à celle qui a été obtenue par Blaise ⁽¹⁾ dans l'action du chlorure de benzylmagnésium sur le nitrile butyrique dont la semicarbazone fond à 184° et qui répond à la formule



(¹) BLAISE, *Comptes rendus*, t. CXXXIII, p. 1217.

Iodhydrique du diphényléthylène dissymétrique

Préparation du diphényléthylène. — J'ai tout d'abord préparé le diphénylméthylcarbinol ⁽¹⁾ par action du bromure de phénylmagnésium sur l'acétophénone; on décompose le complexe magnésien par l'eau acidulée, on épuise à l'éther et on laisse la liqueur étherée abandonner par évaporation le diphénylméthylcarbinol qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Le diphénylméthylcarbinol fond à 80°-81°.

Analyse. — Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{O}$: C = 84,84; H = 7,07. Trouvé : C = 84,77; H = 7,11.

Cet alcool tertiaire distille vers 175°-180° sous 20^{mm} en se déshydratant partiellement. Distillé à la pression ordinaire, il perd continuellement de l'eau, de sorte qu'après plusieurs distillations on obtient le carbure éthylénique correspondant $(\text{C}^6\text{H}^5)^2 = \text{C} = \text{CH}^2$ bouillant vers 270°-275°.

J'ai montré que ce carbure subit, comme le méthovinybenzène, une autoxydation avec formation de formaldéhyde plus ou moins polymérisée et de benzophénone d'après l'équation

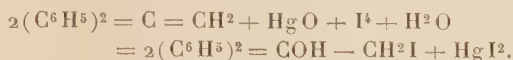


A la longue, il se forme également des quantités notables d'acide formique.

Préparation et transformation de l'iodhydrique. — Le diphényléthylène dissymétrique dissous dans l'éther

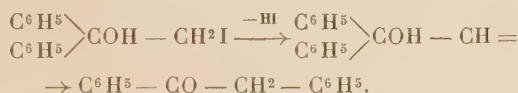
⁽¹⁾ TIFFENEAU, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXVII, p. 292. Cet alcool a été ultérieurement obtenu par Klages (*D. ch. Ges.*, t. XXXV, p. 2646) et par Masson (*Comptes rendus*, t. CXXXV, p. 533); le premier par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la benzophénone, le second en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur l'éther acétique.

aqueux tenant en suspension de l'oxyde jaune de mercure a été peu à peu additionné d'iode d'après l'équation

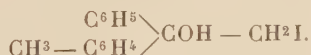


Puis on a décanté la solution étherée et on l'a agitée quelque temps avec l'oxyde de mercure; il se forme à nouveau du bi-iodure. La solution étherée, décantée et lavée avec de l'iodure de potassium additionné d'un peu de bisulfite, abandonne par évaporation des cristaux qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

C'est la désoxybenzoïne fusible à 60° dont la semicarbazone, déjà décrite par Müller (1), fond à 148°. Elle fournit une phénylhydrazone fusible à 116°, comme l'indiquent Smith et Ransom (2), et non à 106°, comme le signale Ney (3). La réaction peut être formulée ainsi qu'il suit :



Iodhydrine dérivée du paratolylphényléthylène dissymétrique



Préparation du paratolylphényléthylène. — Cette préparation est calquée sur celle du diphényléthylène.

Le paratolylphénylméthylcarbinol obtenu à partir de la paraméthylacétophénone est liquide et ne cristallise pas même à -15°. Après quelques distillations répétées à la pression ordinaire, il fournit le carbure cherché bouillant

(1) F. MÜLLER, *Inaugural Dissertation*, Leipzig, 1903, p. 48.

(2) SMITH et RANSOM, *American Journal*, t. XVI, p. 114.

(3) NEY, *Berichte d. d. ch. Ges.*, t. XXI, p. 2427.

à 285°-286°. Dans le vide, ce carbure bout vers 145°-146° sous 6^{mm} et 160°-161° sous 11^{mm}; il ne cristallise pas par refroidissement.

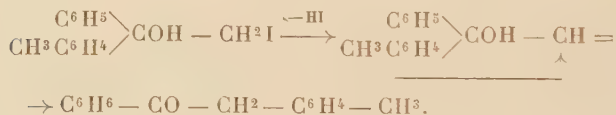
Analyse. — Calculé pour C¹⁵H¹⁴ : C = 92,78; H = 7,21. Trouvé : C = 92,02; H = 7,37.

Préparation et transformation de l'iodhydrine. — L'iodhydrine a été préparée et traitée comme ci-dessus; la liqueur éthérée finale a abandonné, par évaporation, des cristaux qui, recristallisés dans l'alcool, fondent à 94°-95°.

Analyse. — Calculé pour C¹⁵H¹⁴O : C = 85,23; H = 6,66. Trouvé : C = 85,06; H = 6,80.

Le composé cétonique ainsi obtenu est donc bien identique à la phénylparaxylylcétone C⁶H⁵—CO—CH²—C⁶H⁴—CH³ déjà décrite par Strassmann ⁽¹⁾ qui a également préparé son oxime fusible à 109°.

La migration qui s'est produite dans cette réaction a donc bien intéressé le radical aromatique le plus substitué, c'est-à-dire le tolyle, ainsi que le montre le schéma suivant :



Dans le cas d'une migration du phényle et non du tolyle, on aurait obtenu la paratolylbenzylacétone



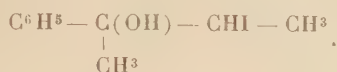
décrite également par Strassmann ⁽²⁾ et fusible à 109°.

⁽¹⁾ STRASSMANN, *Berichte d. d. ch. Ges.*, t. XXII, p. 1231-1238.

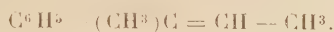
⁽²⁾ STRASSMANN, *Berichte d. d. ch. Ges.*, t. XXII, p. 1229.

4. — Iodhydrines du type trisubstitué $\text{Ar}-\underset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{OH})-\text{CHI}-\text{R}.$

Iodhydrine dérivée du phényl₂-butylène



Préparation du phényl₂-butylène



— Le phényléthylméthylcarbinol qui sert à la préparation de ce carbure a été obtenu par action du bromure d'éthylmagnésium sur l'acétophénone; cet alcool, déjà décrit par Klages (¹), bout vers 211°-212° à la pression ordinaire et à 103°-104° sous 16^{mm}. Sa densité à 0° est égale à 0,9964. 45^g de cet alcool divisés en deux parts égales ont été soumis séparément à l'ébullition avec quelques grammes d'acide oxalique cristallisé; on a ainsi obtenu 36^g de carbure brut bouillant à 185°-190°.

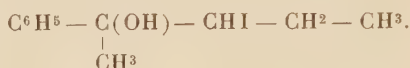
Après rectification, ce carbure bout à 186°-187°, à la pression ordinaire. Klages indique 188°-191°.

Préparation et transformation de l'iodhydrine. — 16^g de carbure sont dissous dans 100^{cm}³ d'alcool à 90°, tenant en suspension 15^g d'oxyde jaune de mercure; on ajoute peu à peu, par petites portions, de l'iode (environ 30^g), on s'arrête lorsque la coloration de l'iode devient persistante. On agite avec un excès d'eau contenant quelques gouttes de bisulfite et un peu d'iodure de potassium. L'iodhydrine qui se précipite est décantée (poids, 29^g); on la dissout dans 2^{vol} d'éther et on l'agite énergiquement en refroidissant avec une solution aqueuse à parties égales de 30^g de nitrate d'argent. L'éther décanté est évaporé et le résidu est fractionné; le produit rectifié

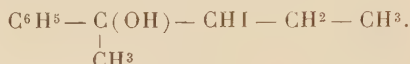
(¹) KLAGES, *Berichte d. d. ch. Ges.*, t. XXXV, p. 2641 et 3507.

bout à 210°-212° à la pression ordinaire et vers 106°-107° sous 23^{mm}; $d_0 = 0,9961$. La cétone ainsi obtenue ne se combine pas au bisulfite de soude et fournit une semicarbazone fusible à 172°; elle est identique à celle qui a déjà été décrite par Darzens (¹); la formule de cette cétone est donc bien $C^6H^5-CH(CH^3)-CO-CH^3$.

Iodhydrique dérivée du phényl₂-n.amylène



Préparation du phényl₂-n.amylène



— Ce carbure s'obtient directement en faisant agir sur la phénylbutanone; $C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-CH^3$, un excès d'iodure de méthylmagnésium (2^{mol}, 5); on achève la réaction en chauffant alors quelques heures au bain-marie et distillant la majeure partie de l'éther; on décompose par l'eau et rectifie le produit obtenu: 15^g de phénylbutanone ont ainsi fourni 10^g de carbure bouillant de 200° à 208°.

Si l'on fait simplement agir une seule molécule d'iodure de méthylmagnésium sur 43^g de phénylbutanone, on obtient 45^g d'alcool brut qui, déshydraté par chauffage avec l'acide oxalique cristallisé, fournit 31^g de carbure bouillant à 200°-205°. Le phényl₂-n.amylène, déjà décrit par Klages (²), bout vers 199°-201°.

Préparation et transformation de l'iodhydrique. — L'iodhydrique correspondant à ce carbure a été préparée et traitée comme dans l'exemple précédent; elle fournit

(¹) DARZENS, *Comptes rendus*, t. CXLI, p. 766.

(²) KLAGES, *Ber. d. d. ch. Ges.*, t. XXXV, p. 2644, 3509.

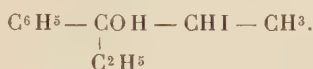
une cétone non combinable au bisulfite (1), bouillant à 225°-227° à la pression ordinaire et de densité 0,979 à 0°. Sa semicarbazone cristallisée dans le benzène fond à 188°.

Analyse. — Calculé pour $C^{12}H^{17}ON^3$ en centièmes : N = 19,17. Trouvé : N = 19,08.

Soumise en liqueur alcaline à l'action de la solution iodo-iodurée, cette cétone fournit de l'iodoforme; elle répond donc bien à la formule $C^6H^5 - CH - CO - CH^3$.



Iodhydrine dérivée du phényl₃-n.amylène



Préparation du phényl₃-n.amylène. — Ce carbure a été obtenu comme les précédents, en déshydratant par l'acide oxalique cristallisé le diéthylphénylcarbinol préparé par action du bromure d'éthylmagnésium sur l'éther benzoïque. Les rendements en carbure atteignent 60 pour 100 de l'alcool employé. Le phényl₃-n.amylène bout vers 197°-199° à la pression ordinaire; sa densité à 0° est égale à 0,9321.

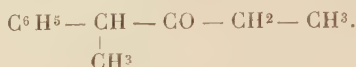
Préparation et transformation de l'iodhydrine. — On a opéré comme pour les carbures ci-dessus et soumis l'iodhydrine obtenue à l'action d'une solution concentrée d'azotate d'argent. L'acétone ainsi isolée bout à 222°-225°; $d_0 = 0,982$. Sa semicarbazone fond à 136°.

Analyse. — Calculé pour $C^{12}H^{17}ON^3$ en centièmes : N = 19,17. Trouvé : N = 19,03.

Cette cétone ne donne pas d'iodoforme par l'action de l'iode ioduré en liqueur alcaline; ses constantes physiques

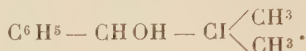
(1) On voit que les cétones $Ar - \begin{array}{c} CH \\ | \\ R \end{array} - CO - CH^3$ ne se combinent pas aux bisulfites alcalins.

concordent également pour lui attribuer la constitution

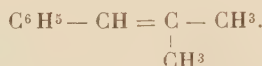


5. — Iodhydrines du type trisubstitué : $\text{Ar} - \text{CH OH} - \text{CI} = \text{RR}'$.

Iodhydrine dérivée du phényl₁-méthyl₂-propylène



Préparation du phényl₁-méthyl₂-propylène



— On fait réagir le bromure de phénylmagnésium sur l'aldéhyde isobutylique pure obtenue par catalyse de l'alcool isobutylique suivant la méthode de MM. Sabatier et Senderens. Le phényl₁-méthyl₂-propanol₁, $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH OH} - \text{CH} - (\text{CH}^3)^2$, déjà préparé par M. Grignard ⁽¹⁾, bout régulièrement à 218°-221° à la pression ordinaire; $d_0 = 0,998$.

On a déshydraté cet alcool par l'acide oxalique cristallisé et obtenu, pour 60^g d'alcool, 39^g de carbure bouillant de 179° à 189°. Après rectification, on a 30^g de carbure pur bouillant à 179°-181°; $d_0 = 0,9172$. Grignard (*loc. cit.*) indique pour ce carbure 183°-185° sous 748^{mm} et Klages ⁽²⁾, 181°-182° sous 761^{mm}.

Préparation et transformation de l'iodhydrine. — 20^g de carbure brut 179°-189° ont été dissous dans 75^{cm}³ d'alcool à 90°, tenant en suspension 15^g d'oxyde jaune de mercure; on ajoute peu à peu, en agitant et refroidissant, 26^g d'iode. Après filtration, on précipite l'iodhydrine (28^g) et on la lave comme précédemment. La solution étherée de cette iodhydrine est ajoutée peu à peu en agitant à une

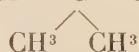
⁽¹⁾ GRIGNARD, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XXIV, p. 467.

⁽²⁾ KLAGES, *Ber. d. d. ch. Ges.*, t. XXXV, p. 1724.

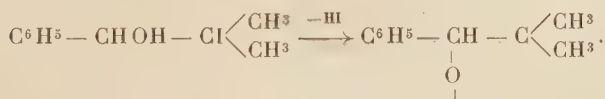
solution de 35^g de nitrate d'argent dans 30^{cm}³ d'eau. Après lavage, la solution éthérée est évaporée et l'on obtient 9^g d'une huile qui ne se combine pas au bisulfite, mais colore légèrement le réactif de Schiff. A la distillation dans le vide, ce produit bout de 90° à 120° sous 15^{mm}, sans point fixe; je l'ai rectifié à la pression ordinaire et obtenu deux fractions de 3^g à 4^g chacune, l'une bouillant vers 200°-210°, l'autre de 210°-225°.

La première oxydée par l'oxyde d'argent en liqueur alcaline a fourni environ 0,50 d'acide fusible à 78° et identique à celui obtenu par Wallach (1) par action de l'acide bromobutyrique sur le benzène, en présence du chlorure d'aluminium. Traitée par la semicarbazide, cette première portion donne une petite quantité de semicarbazone fusible à 172°; cette semicarbazone régénère par hydrolyse un composé à odeur d'aldéhyde hydratropique.

Il semble donc bien que cette première portion contienne l'aldéhyde $C^6H^5 - C - CHO$ qui se serait formé



d'après la réaction migratrice suivante :



La deuxième portion, 210°-225°, contient vraisemblablement l'oxyde; elle donne par action de la semicarbazide une semicarbazone fusible à 162° régénérant par hydrolyse un composé à odeur cinnamique. L'étude de cette réaction n'est pas achevée; j'ai admis, gratuitement d'ailleurs, que l'iodhydrine initiale contenait, outre celle formulée ci-dessus, l'iodhydrine



(1) WALLACH, *Chemisches Centralblatt*, t. II, 1899, p. 1047.

qui se transformerait en oxyde $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}^3$ puis

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$$

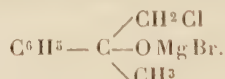
en acétone $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CO}-\text{CH}$

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^3 \end{array}$$

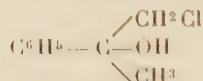
Je me propose de déterminer d'une façon spéciale le mode de fixation de l'acide hypoiodéux en étudiant l'action à froid de la diméthylamine sur l'iodhydrine brute.

IV. — TRANSFORMATION DES DÉRIVÉS MAGNÉSIENS DES CHLORHYDRINES.

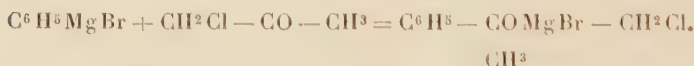
1. — *Dérivé magnésien de la chlorhydrine du méthylphénylglycol dissymétrique.*



Ce dérivé magnésien que l'on pourrait préparer par action directe du bromure d'éthylmagnésium sur la chlorhydrine

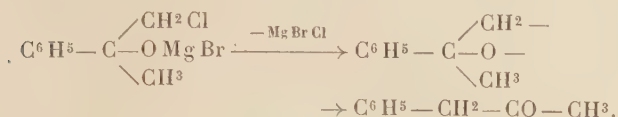


s'obtient plus simplement par action de la chloracétone sur le bromure de phénylmagnésium



On sait que les combinaisons magnésiennes ainsi formées exigent, pour leur stabilité, une certaine quantité d'éther de constitution. Or, si l'on chauffe au bain d'huile le dérivé magnésien de la chlorhydrine, de façon à lui faire perdre une grande partie de son éther de constitution, le magnésium se sépare à l'état de sel halogéné; toutefois, au lieu d'obtenir l'oxyde d'éthylène comme cela a lieu avec le dérivé sodé de la chlorhydrine correspondante, on obtient, par suite d'une transposition moléculaire, la phénylacétone.

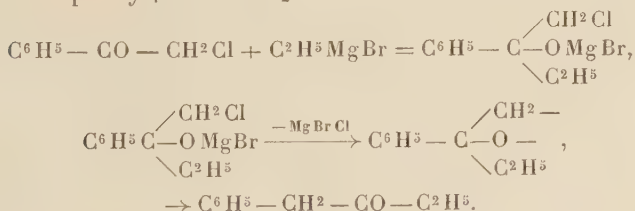
La réaction peut être schématisée de la façon suivante :



Sur une molécule de bromure de phénylmagnésium préparé au sein de l'éther anhydre, on fait tomber lentement une solution étherée de chloracétone; quand la réaction est terminée on distille l'éther par un chauffage modéré, puis on porte au bain d'huile vers 130°-140° pour chasser tout l'éther de constitution. On décompose ensuite par la glace pilée en acidulant légèrement par l'acide sulfurique dilué. On épuise à l'éther et la liqueur étherée est agitée avec du bisulfite de soude. On obtient ainsi une combinaison bisulfitique cristallisée que l'on purifie et dont on régénère, par le carbonate de potassium, la phénylacétone pure (semicarbazone fusible à 196°). Les rendements atteignent 50 pour 100 de la théorie.

2. — Dérivé magnésien de la chlorhydrine de l'éthylphénylglycol dissymétrique.

Dans une solution étherée de bromure d'éthylmagnésium (1^{mol}) on fait tomber peu à peu 1^{mol} de chloracétophénone dissoute dans l'éther anhydre. Puis on chasse la totalité de l'éther comme dans l'exemple précédent et l'on obtient, en opérant de même, une cétone non combinable au bisulfite que l'on purifie par distillation fractionnée : c'est la phényl₁-butanone₂ :



La phényl₁-butanone₂ bout à 221°-223°. Sa semicarbazone fond à 146°.

Analyse. — Calculé pour C¹¹H¹⁵ON³ : N pour 100, 20,48; trouvé : 20,57.

CONCLUSIONS.

PREMIÈRE PARTIE.

La première Partie de ce Travail a été consacrée à l'étude des chaînes pseudoallyliques Ar — C = CH² en

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}^3 \end{array}$$

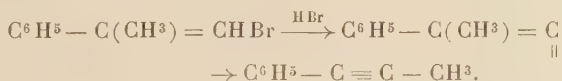
série aromatique. Comme il n'a pas toujours été possible au cours de cet exposé d'examiner ces chaînes comparativement avec les chaînes isomères allyliques Ar — CH² — CH = CH² et isoallyliques Ar — CH = CH — CH³, un rapprochement sommaire sera tenté ici. Pas plus que leurs isomères allyliques et iso-allyliques, les carbures aromatiques à chaîne pseudo-allylique n'ont été rencontrés dans les essences naturelles (¹); leur homologue inférieur, le styrolène, existe cependant en quantités notables dans l'essence de styrax et l'huile de résine de Xanthoreea. C'est donc par la voie synthétique que leur préparation a dû être réalisée.

Les procédés les plus réguliers d'obtention des carbures pseudo-allyliques consistent dans la déshydratation des diméthylarylcarbinols, alcools tertiaires que les dérivés organo-magnésiens permettent d'obtenir facilement par les voies les plus diverses.

(¹) Au point de vue de la genèse des composés naturels, il n'est peut-être pas sans intérêt de remarquer que la chaîne pseudo-allylique si fréquente parmi les dérivés hydroaromatiques (limonène) ne se rencontre jamais chez les carbures aromatiques naturels, et que, par contre, la chaîne isopropylique — CH $\begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array}$, rare chez les carbures hydroaromatiques, se rencontre très souvent chez les dérivés aromatiques naturels (cymène).

Les constantes physiques des carbures pseudo-allyliques ont été trouvées intermédiaires entre celles des carbures correspondants allyliques et iso-allyliques. Leurs propriétés chimiques les rapprochent plutôt de ces derniers. Comme ceux-ci, ils sont hydrogénés par le sodium et l'alcool absolu, alors que, dans les mêmes conditions, les composés allyliques ne sont pas réductibles; on a pu réaliser ainsi la synthèse du cumène, du métacymène et du paracymène. Beaucoup plus sensibles aux agents oxydants que leurs isomères allyliques et iso-allyliques, les *carbures pseudo-allyliques* présentent des phénomènes d'autoxydation caractérisés par la formation spontanée de trioxyméthylène.

Les dérivés d'addition halogénés des *carbures pseudo-allyliques* sont liquides comme ceux des composés allyliques, alors que les dérivés correspondants des carbures iso-allyliques sont cristallisés. L'élimination de l'halogène à l'état d'hydracide fournit des composés de formule $\text{Ar} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CHBr}$; ceux-ci, soumis en solution étherée à l'action du sodium ou du magnésium, perdent leur dernière molécule d'hydracide avec transposition moléculaire d'après le schéma suivant :



L'addition directe de ClOH , BrOH , IOH aux carbures pseudo-allyliques fournit des halohydrines que l'on peut obtenir également par action des dérivés magnésiens aromatiques sur les dérivés monohalogénés de l'acétone.

Ces halohydrines ⁽¹⁾ se conduisent normalement vis-à-vis des agents alcalins; il s'élimine 1^{mol} d'hydracide

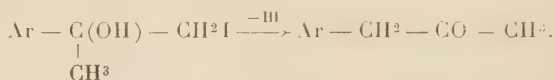
(¹) Les halohydrines des carbures allyliques et iso-allyliques donnent également des oxydes d'éthylène; les premiers s'isomérisent en aldéhydes hydrocinnamiques et les autres en arylacétone.

entre l'halogène et l'oxhydryle voisin et il y a formation d'oxydes d'éthylène dissymétriques $\text{Ar} - (\text{CH}^3) \text{C} - \text{CH}^2$



qui, par simple distillation à la pression ordinaire, s'isomérisent en aldéhydes $\text{Ar} - \text{CH}(\text{CH}^3) - \text{CHO}$.

Avec certains oxydes ou sels métalliques, tels que HgO , NO^3Ag , l'élimination de l'hydracide s'effectue tout différemment; en effet, on obtient dans ce cas non pas des oxydes d'éthylène, mais seulement des arylacétones linéaires alors que les halohydrines initiales étaient ramifiées (¹) :



On voit que cette réaction a provoqué un phénomène de transposition moléculaire. Je suis parvenu à montrer que cette transposition est due à la migration du radical aromatique et c'est dans le but d'en préciser les conditions que j'ai dû entreprendre, dans une deuxième Partie, l'étude de toutes les réactions analogues, qu'elles soient accompagnées ou non de migration.

DEUXIÈME PARTIE.

Consacrée d'une façon générale à l'étude des migrations moléculaires qui accompagnent la transformation des glycols, halohydrines et oxydes d'éthylène en aldéhydes ou cétones, cette deuxième Partie a eu spécialement pour objet l'interprétation de la réaction migratrice exposée ci-dessus.

(¹) Les halohydrines des carbures allyliques semblent conduire dans ces conditions à des oxydes d'éthylène, tandis que les halohydrines des carbures isoallyliques donnent lieu à une transposition moléculaire inverse de celle décrite ci-dessus.

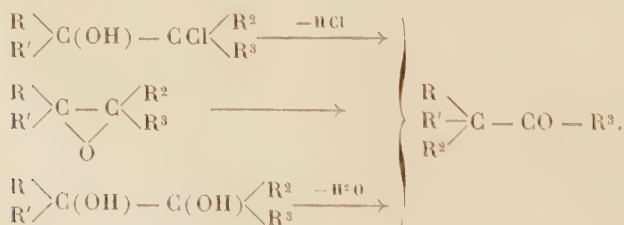
sins des *halohydrines*; c'est ainsi que les *α -glycols*, par brusque élimination d'eau, et les *oxydes d'éthylène*, par simple isomérisation, se transforment, comme les halohydrines, en aldéhydes ou en cétones et donnent également lieu, dans certains cas, à des phénomènes de transpositions moléculaires qui ne sont cependant pas toujours en concordance avec ceux qui se produisent chez les halohydrines.

C'est précisément par l'examen des divergences ou des concordances observées chez ces trois classes de composés que j'ai été conduit, pour formuler des conclusions générales, à distinguer : *d'une part* les DÉRIVÉS TÉTRASUBSTITUÉS chez lesquels les concordances sont constantes, aussi bien avec les glycols et les oxydes d'éthylène qu'avec les halohydrines; *d'autre part* les DÉRIVÉS MONO-, DI- et TRISUBSTITUÉS où ces trois classes de composés ne présentent que des concordances fortuites.

1. *Dérivés tétrasubstitués* (transposition pinacolique).

— Les réactions qui permettent de transformer en cétones les dérivés tétrasubstitués des chlorhydrines, glycols et oxydes d'éthylène sont toutes des réactions migratrices. Il ne peut, en effet, y avoir de transformation en cétones chez ces dérivés tétrasubstitués, que si l'un des quatre radicaux substituants émigre.

Ces migrations, qui, dans le cas des glycols, ont reçu le nom de *migrations pinacoliques*, sont donc nécessitées par des raisons de structure que les simples formules planes mettent en évidence.



Toutes les transpositions observées ainsi chez les dérivés tétrasubstitués des glycols, chlorhydrines et oxydes d'éthylène, transpositions que je propose de désigner indistinctement sous le nom de *transpositions pinacoliques*, se différencient par les deux caractères suivants :

- 1° Les migrations y sont nécessaires ;
- 2° Tous les radicaux sont également susceptibles d'émigrer ; toutefois, lorsque les radicaux substituants sont de nature différente, il semble que les radicaux aromatiques émigrent de préférence aux radicaux aliphatiques et, parmi ceux-ci, les méthyles (1) plus facilement que les éthyles.

2. *Dérivés mono-, di- et trisubstitués.* — Les phénomènes de transposition que fournissent certains de ces dérivés sont tout à fait différents des précédents ; j'ai désigné les migrations toutes spéciales qu'on observe dans ce cas sous le nom de *migrations phényliques*, parce que, seuls, les radicaux aromatiques (phényle et homologues) y sont susceptibles d'émigrer.

La condition indispensable pour que ces migrations phényliques se produisent est que le composé initial, halohydrine, glycol ou oxyde d'éthylène, possède un oxygène oxhydrylique au voisinage du radical aromatique migrateur et que cet oxygène ne soit pas éliminé au cours de la réaction. Chez les halohydrines, cette condition est fréquemment réalisée, puisque l'oxhydryle y est souvent fixé près du C^6H^5 et que les réactions migratrices étudiées ici sont surtout des réactions éliminatrices d'hydracide.

Chez les glycols, au contraire, cette condition ne se produit que dans le cas de l'hydrobenzoïne ou de ses homologues, alors que, pour tous les autres glycols, l'élimina-

(1) La pinacone de l'éthylméthylcétone se transforme en effet en diméthyl-3.3-hexanone-4 et non en méthyl-3-éthyl-3-pentanone-2 (Larwinowitsch et Herrschmann).

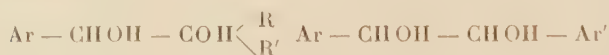
tion d'eau ayant toujours lieu aux dépens de l'oxhydryle voisin du groupe aromatique, la migration ne saurait avoir lieu.

Chez les oxydes d'éthylène, exception faite pour l'oxyde de triphényléthylène de Gardeur dont la constitution n'est pas suffisamment démontrée, il ne semble pas que la condition ci-dessus ait été jusqu'ici réalisée.

Il résulte de tous ces faits que seuls sont susceptibles de fournir des transpositions moléculaires au cours de leur transformation en aldéhydes ou cétones :

1° Tous les glycols, chlorhydrines et oxydes d'éthylène tétrasubstitués (transpositions pinacoliques) ;

2° Les glycols polysubstitués aromatiques de formules générales



et les halohydrines aromatiques de formules générales



c'est-à-dire, en définitive, tous les composés (glycols ou halohydrines aromatiques) qui, lors de leur transformation en aldéhydes ou cétones, conservent, au voisinage du $\text{C}^{\circ}\text{H}^5$, leur oxygène oxhydrylique (transpositions phényles).

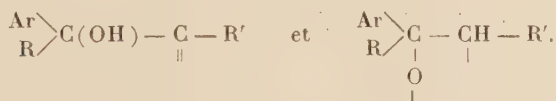
Je me suis proposé également, dans cette deuxième Partie, de déterminer la structure la plus probable des composés instables transitoirement formés par l'élimination de HI , H^2O ou MgX^2 au cours des réactions migratrices envisagées ici.

Ces composés intermédiaires ne sauraient être des oxydes d'éthylène tels que $\text{R(Ar)C} - \text{CH} - \text{R}'$, puisque



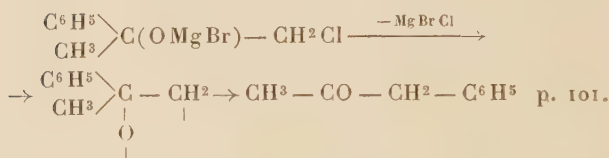
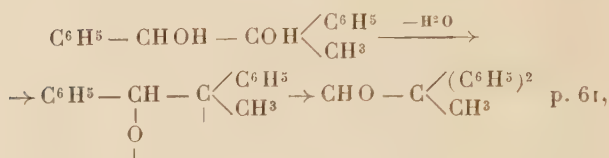
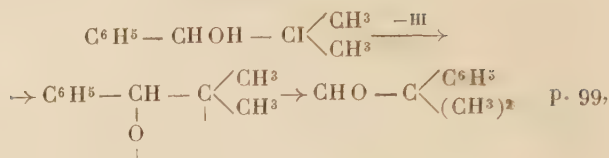
ceux-ci possèdent une certaine stabilité et qu'ils s'isomérisent sans migration en acétones $R-(Ar)CH-CO-R$ (p. 48). On ne peut également pas considérer ces composés intermédiaires comme des alcools vinyliques, puisque, d'une part, il n'existe pas de dérivés vinyliques correspondant aux iodhydrines $R-(Ar)C(OH)-CHI-R'$ et que, d'autre part, les dérivés $Ar-C(OH)=CH-R'$ s'isomérisent généralement sans transposition en cétones $Ar-CO-CH_2-R'$. Il me fallait ainsi abandonner les deux seules interprétations schématiques satisfaisant à la notion de saturation de la valence. Je fus donc conduit à admettre que, d'une façon générale, les réactions migratrices sont provoquées par un état instable dû à la mise en liberté transitoire d'une ou de plusieurs valences, soit sur le même atome de carbone, soit sur des atomes de carbone différents.

Pour les cas envisagés ici, j'avais dès lors le choix entre les deux systèmes suivants, dont l'instabilité est manifeste :



Dans le premier de ces systèmes, les deux valences mises en liberté par l'élimination d'un composé binaire appartiennent au même atome de carbone; on voit que, dans ce cas, le passage à la forme stable exige, outre la migration de l'hydrogène oxyhydrique comme dans les isomérisations vinyliques, la migration d'un résidu carboné dont le déplacement donnerait lieu à la transposition moléculaire. Bien que ce système offrait l'avantage de faire ressortir nettement la nécessité de la migration, j'ai dû l'abandonner et recourir au deuxième système

pour les trois cas suivants :



Or, les formules adoptées ici n'expriment rien de plus que l'état de la molécule au moment précis où vient de se produire l'arrachement du composé binaire; elles s'appliquent aussi bien à la transformation en oxydes d'éthylène sans migration, qu'à la transformation en aldéhydes ou cétones avec migration; elles ne préjugent donc en rien du sens dans lequel doit s'effectuer la réaction finale.

Il s'agit là, en effet, d'une question d'orientation qui ne dépend que de la nature du réactif employé. Sous l'action modérée des alcalis, la valence libre de l'oxygène s'oriente vers le carbone voisin dont elle sature la valence libre pour donner des oxydes d'éthylène; orientée en sens inverse sous l'influence d'un arrachement brusque de HI, H²O ou MgX², cette valence libre vient se fixer sur le carbone auquel l'oxygène était déjà attaché par son autre valence, prenant ainsi la place du phényle qui émigre vers le carbone voisin.

Au cours de cette étude des réactions migratrices, j'ai indiqué des règles générales pour l'obtention des aldéhydes

$C^6H^5-CH(R)-CHO$ et $C^6H^5-C(RR')-CHO$ à partir des carbures $C^6H^5-CH=CH-R$ et $C^6H^5-CH=C=RR'$, et des acétones $C^6H^5CH(R)-CO-R'$ à partir des carbures $C^6H^5-C(R)=CH-R'$; ces réactions sont non seulement précieuses pour la préparation synthétique des aldéhydes ou acétones analogues, mais encore elles sont d'une grande importance pour l'identification de tous les carbures styroléniques.

Vu et approuvé :

Paris, le 20 février 1907.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

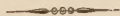
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 20 février 1907.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Densités et indices de réfraction de l'une des substances étudiées dans la première Thèse (à diverses températures).

Vu et approuvé :

Paris, le 20 février 1907.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 20 février 1907.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.

39638 Quai des Grands-Augustins, 55.
